ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



51. BAND HEFT 1 DEZEMBER 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Peter W. Schenk, Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 12. 11. 41.)

H. Zeiß, Das Gasgleichgewicht $2\,SO \leftrightarrows {}^1/_2\,S_2^* + SO_2$. (Eingegangen am 12. 11. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Erscheinung der Hysterese.

Von

A. Smits.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 41.)

Durch nochmalige Betrachtung der Hystereseerscheinung wird unter Anwendung der Komplexitätstheorie eine einfache Erklärung für den merkwürdigen Verlauf der V, T-Linien im Hysteresegebiet gegeben. Es stellt sich hierbei heraus, daß die scheinbare Inaktivität einer der Phasen des Konglomerats im Hysteresegebiet eine notwendige Folge der Lage der Phasen ist.

1.

Aus den Resultaten unserer Untersuchungen der Hystereseerscheinung lassen sich neue Schlüsse ziehen, die einige nähere Betrachtungen notwendig machen.

Wählen wir erstens den Fall NH_4Br; hier wurde gefunden, daß die tetragonale Form sich bei steigender Temperatur bei $-58{\cdot}35°$ C in die reguläre Form umwandelt, während bei sinkender Temperatur die umgekehrte Umwandlung erst bei $-58{\cdot}50°$ C auftritt. Es wurde hier also ein Hysteresegebiet von $0{\cdot}15°$ C festgestellt. Aus dieser Tatsache folgt, daß die nicht realisierbare verborgene unäre Umwandlung, d. h. die Umwandlung unter Einstellung des inneren Gleichgewichtes, bei einer zwischenliegenden Temperatur z. B. bei etwa $-58{\cdot}4°$ C liegen wird.

Was findet nun bei Wärmezufuhr bzw. bei Wärmeentziehung in Wirklichkeit statt?

2. Die T, x-Darstellung.

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir anfangen mit der Betrachtung der schematischen T, x-Abb. 1 (S. 2), und zwar in der Umgebung der heterogenen Umwandlung. In dieser Abbildung sind die Linien mn und op die Entmischungslinien im Pseudosystem; die dick ausgezogenen Linien dagegen beziehen sich auf die inneren Gleichgewichte im unären System. Fangen wir jetzt mit der β-Modifikation an, die hier unterhalb der Umwandlung die stabile feste Phase ist, so wird diese Phase, bei Erhitzung der inneren Gleichgewichtslinie ABF folgen. Obwohl jetzt von F an bei konstanter Temperatur eine

Umwandlung der Phase F in die Phase H hätte stattfinden müssen, bleibt diese Umwandlung aus, und es wird ein Teil der metastabilen Verlängerung der inneren Gleichgewichtslinie bis z. B. Punkt b realisiert.

Hier ist die Metastabilität so groß geworden, daß eine Spaltung der homogenen Phase b in die Phasen P und Q eintritt, die während der Spaltung koexistieren können. Die Phase Q wird darauf anfangen sich in der Richtung des inneren Gleichgewichtes c zu bewegen. Auch in der Phase P treten innere Umsetzungen in dieser Richtung ein, aber dabei kommt die Phase in das Entmischungsgebiet mit dem Erfolg, daß sie sich wieder in die Phasen P und Q spaltet, wonach sich die Phase Q ungestört dem inneren Gleichgewichtszustand c nähern kann.

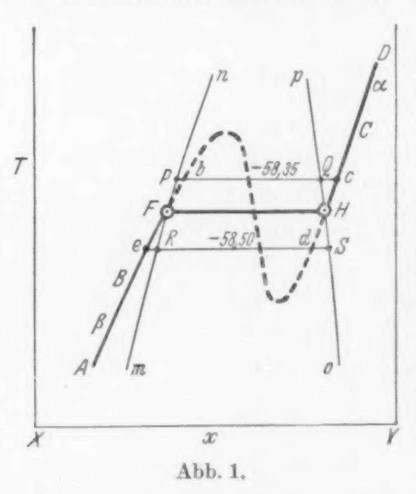


Abb. 1.

Es ist hier einfachheitshalber angenommen, daß sich alles bei derselben Temperatur abspielt, aber das ist nicht der Fall.

Die Umwandlung kommt nach einiger Zeit zum Stillstand, und zur Beschleunigung des Prozesses muß die Temperatur jedesmal erhöht werden. Hat sich schließlich alles in den stabilen inneren Gleichgewichtszustand umgesetzt, so liegt die erhaltene homogene α-Phase in einem Punkt auf der Linie HD.

Kühlen wir dann unterhalb des unären Umwandlungsgleichgewichtes ab, so tritt, wenn in d die Umwandlung des metastabilen inneren Gleichgewichtszustandes beginnt, bei weiterer Abkühlung in der α-Phase ein Prozeß auf, welcher dem bei Erhitzen der β-Phase oberhalb des Punktes b stattfindenden vollkommen analog verläuft.

An der Hand einer P, x-Abbildung sind also hier die Prozesse, die sich an den Grenzen des Hysteresegebietes abspielen, nachdem die inneren Gleichgewichtslinien sich über ein bestimmtes Temperaturtrajekt metastabil im Hysteresegebiet haben verfolgen lassen, kurz angegeben.

3. Die *V, T*-Darstellung.

Die hier besprochene T, x-Abbildung, die einen $(T, x)_p$-Durchschnitt der V, T, x-Raumdarstellung angibt, ist sehr instruktiv zur Orientierung, aber es ist der $(V, T)_p$-Durchschnitt, der, wie bei allen unseren Untersuchungen über die Ammoniumhalogenide gezeigt wurde, für das nähere experimentelle Studium nach der Art der Umwandlungen hier in erster Linie aufschlußreich ist. Es ist jetzt meine Ab-

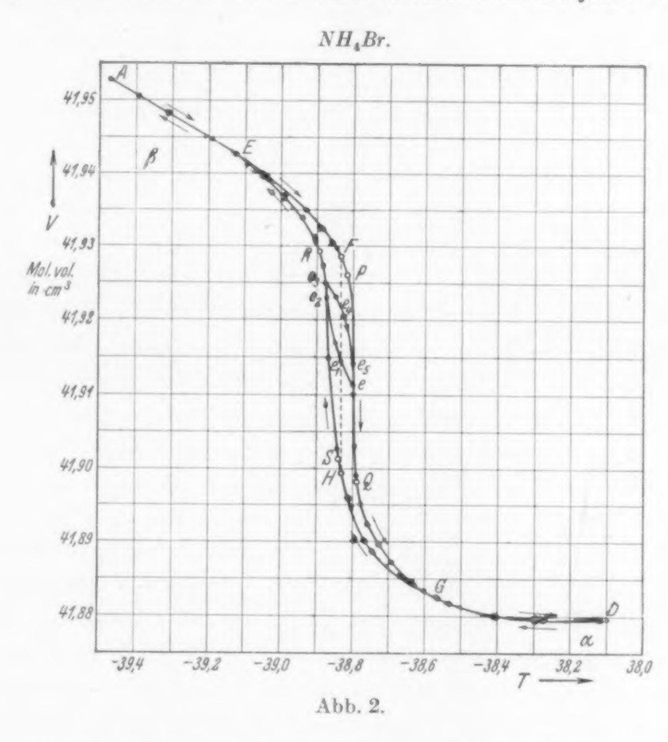


Abb. 2.

sicht, an der Hand der bei NH_4Br und ND_4Br erhaltenen V, T-Linien das gefundene Verhalten näher zu beleuchten.

Fangen wir mit NH_4Br an, so geben die zwei Kurven $AEPQGD$ und $DGSREA$ in Abb. 2 die V, T-Werte an, die bei den Messungen bei aufsteigender bzw. bei absteigender Temperatur erhalten sind. Der sehr steile Verlauf der Kurventeile PQ und SR zeigt mit großer Deutlichkeit, daß längs diesen Teilen eine Phasenumwandlung stattfindet. Wenn keine Hysterese aufträte, so würden diese zwei steilen Kurventeile in die vertikale Linie FH zusammengefallen sein.

Die Hauptfrage war nun: „Was geschieht im Hysteresegebiet?" Zur Beantwortung dieser Frage wurden die V, T-Bestimmungen mit größter Genauigkeit, auch im Hysteresegebiet, ausgeführt. Wenn dort nur ein rein physikalisches Verhalten aufträte, z. B. bei Temperaturerhöhung eine rein thermische Ausdehnung stattfände, so würde die V, T-Kurve in diesem Gebiet eine mit der Temperatur schwach ansteigende Linie sein. Um dieses zu untersuchen, wurde von der α-Modifikation ausgegangen, dann langsam abgekühlt und in e_3 angelangt, die Temperatur längere Zeit konstant gehalten, bis das Volumen sich nicht mehr änderte. Der Punkt e_3 liegt auf dem steilen Teil der Abkühlungskurve, was besagt, daß in diesem Punkt ein Konglomerat von zwei Phasen existiert. Als man nun von e_3 ausgehend die Temperatur ein wenig erhöhte, war das Resultat nicht eine Volumenzunahme, sondern eine relativ starke Volumenabnahme, woraus folgt, daß es sich hier nicht um ein rein physikalisches Verhalten handelt.

So wurde bei weiterer Temperaturerhöhung eine V, T-Linie $e_3 e_4 e_5$ gefunden, die ungefähr in e_5 in der oberen Begrenzungslinie endete, der dann von e_5 nach e gefolgt wurde.

Diese Linie ist konkav gegen die Temperaturachse. Nach Erreichung dieses Punktes e wurde die Temperatur wieder erniedrigt, wobei sich herausstellte, daß jetzt ein ganz anderer Verlauf gefunden wurde, d. h. das Volumen stieg bei sinkender Temperatur und die erhaltene V, T-Linie erreichte bei e_2 die untere Begrenzungskurve, aber die V, T-Linie verlief jetzt konvex gegen die T-Achse.

Bei näherer Betrachtung läßt sich aber noch mehr aus diesen Hystereselinien herauslesen. Man erkennt nämlich recht deutlich, daß die Linie $e_3 e_4 e_5$ dieselbe Gestalt zeigt wie der Teil EPe_5 der oberen Begrenzungskurve, während andererseits die Linie $ee_1 e_2$ dieselbe Gestalt hat wie der Teil GSe_2 der unteren Begrenzungskurve.

Wenn wir jetzt auch die V, T-Abbildungen, die bei dem Salz ND_4Br erhalten werden und hier nochmals als Abb. 3 und Abb. 4[1]) wiedergegeben sind, näher betrachten, so sehen wir, daß hier bei den zwei Umwandlungen in der Umgebung von $-58°$ und $-110°$ C dasselbe Verhalten gefunden wurde. Obwohl die Abb. 2, 3 und 4 im Wesen vollkommen miteinander übereinstimmen, so zeigen doch die Hysterese-

[1]) Abb. 3 ist die frühere Abb. 6 der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 225. Abb. 4 ist die frühere Abb. 7 der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 227.

linien *abc* und *cda* in Abb. 4, von denen die erste bei Temperaturerhöhung und die zweite bei Temperaturerniedrigung beobachtet wurde, das Charakteristische der Hystereselinien in deutlichster Weise.

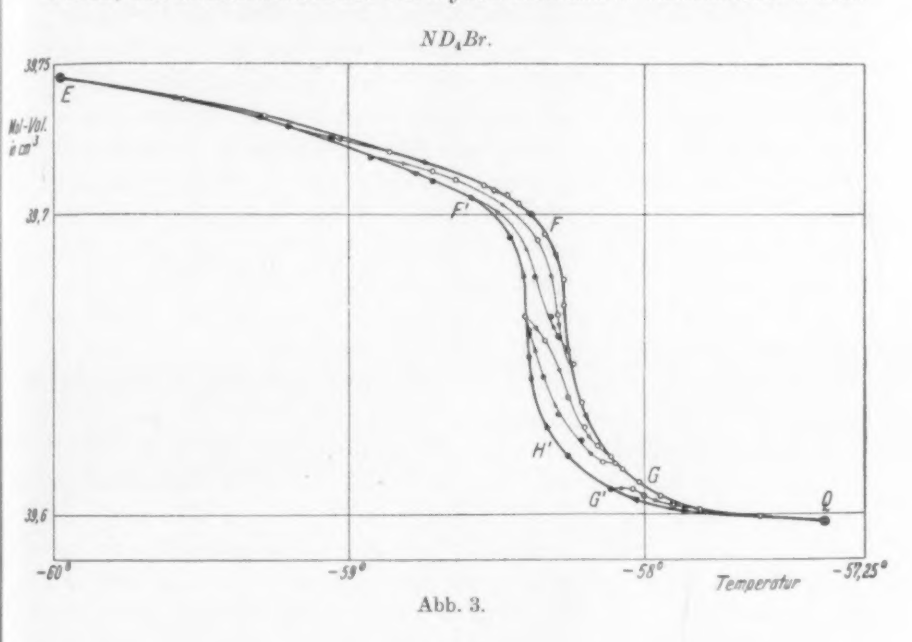


Abb. 3.

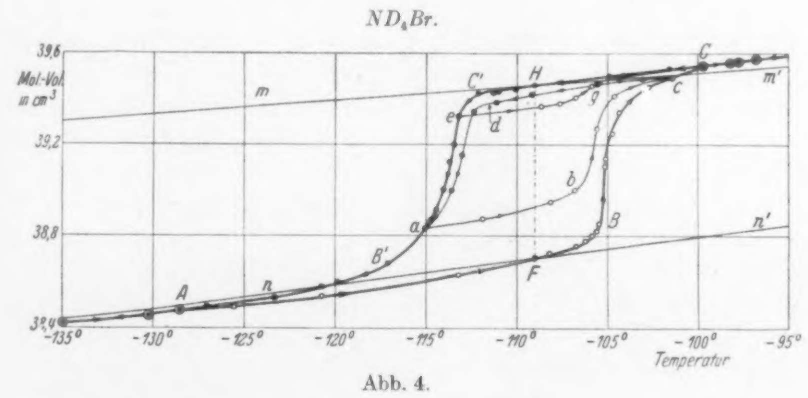


Abb. 4.

4. Folgerungen aus den erhaltenen Resultaten.

Allgemein kann man sagen, daß, ausgehend von einem Punkt auf der bei fallenden Temperaturen gemessenen Begrenzungslinie, bei Temperaturerhöhung eine Hystereselinie auftritt von der-

selben Gestalt wie die bei ansteigenden Temperaturen gemessene Begrenzungslinie.

Umgekehrt wird, ausgehend von einem Punkt auf der bei steigenden Temperaturen gefundenen Begrenzungslinie, bei Temperaturerniedrigung, eine Hystereselinie gefunden von derselben Gestalt als die bei fallenden Temperaturen auftretende Begrenzungslinie. Diese mit Sicherheit festgestellte Tatsache ist von besonderer Bedeutung. Die steileren Teile der Begrenzungslinien beziehen sich, wie gesagt, auf eine Phasenumwandlung, und es steht daher fest, daß, wenn man von einem Punkt auf diesen Teilen ausgeht, man mit einem Konglomerat von zwei Phasen anfängt. Ungeachtet dessen bekommt man bei Temperaturerhöhung eine Hystereselinie von derselben Gestalt wie die der bei Temperaturerhöhung gefundene Begrenzungskurve, wobei von einer einzigen Phase ausgegangen wurde. Dieses Ergebnis setzt uns in die Lage, noch einen anderen wichtigen Schluß zu ziehen.

Ist das Konglomerat im Hysteresegebiet z. B. durch Abkühlung der α-Form entstanden, so ist die neu gebildete Phase in diesem Konglomerat die β-Form[1]), und hieraus folgt, daß, weil die bei Temperaturerhöhung gemessene Hystereselinie dieselbe Gestalt hat wie die von der niedrigen Temperaturform β ausgehende Begrenzungslinie, nur die neu gebildete Phase im Konglomerat ihr Verhalten beherrscht, in dem die alte Phase scheinbar nicht teilnimmt. Zu demselben Schluß kommt man bei näherer Betrachtung der bei Temperaturerniedrigung gefundenen Hystereselinie. Hier wurde ausgegangen von einem Konglomerat, in dem die höhere Temperaturform α die neu gebildete Phase ist, und die Hystereselinie hat dieselbe Gestalt wie die Begrenzungslinie, die, von der höheren Temperaturform ausgehend, gefunden wurde. Die neu gebildete α-Form beherrscht jetzt das Verhalten, in dem die β-Form nicht teilzunehmen scheint. Ganz allgemein kann man also sagen, daß die neu gebildete Phase im Hysteresegebiet das Verhalten beherrscht, in dem die alte Phase sich nicht zu beteiligen scheint.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß, je reicher das Konglomerat an der neugebildeten Phase ist, desto mehr sich die Hystereselinien den Begrenzungslinien nähern werden.

[1]) Ich spreche hier absichtlich von Form und nicht von Modifikation, weil die beiden Phasen, wie Abb. 1 zeigt, nicht in innerem Gleichgewicht sind.

Weiter sei noch bemerkt, daß sich in den Begrenzungslinien deutlich drei Teile unterscheiden lassen; ein Teil der homogenen Vorbereitung, ein Teil der heterogenen Umwandlung, und ein Teil der homogenen Nachwirkung. Die Vorbereitung und die Nachwirkung finden ihren Grund in den homogenen inneren Umsetzungen.

Die Hystereselinien zeigen, wenn das Hysteresegebiet schmal ist, deutlich zwei dieser Teile, während in dem breiten Hysteresegebiet der niedrigsten Umwandlung von ND_4Br die drei Teile völlig zur Entwicklung gekommen sind. Hieraus folgt, daß die neue Phase im Konglomerat sich nach einer Vorbereitung heterogen umwandelt.

5. Erklärung der eigentümlichen Gestalt der V, T-Linien im Hysteresegebiet.

Das hier beschriebene Verhalten läßt sich jetzt, so schwer das anfangs auch schien, bei nochmaliger Betrachtung der Abb. 1, auf einfache Weise erklären.

Wir haben gesehen, daß, wenn wir von der α-Modifikation ausgehen, bei Abkühlung in d eine Spaltung der homogenen Phase in den Phasen S und R eintritt, wonach die Phase R durch innere Umsetzung in e die Linie des stabilen inneren Gleichgewichtes erreicht. Wir können also sagen, daß, solange die Umwandlung dauert, im Konglomerat nebeneinander vorkommen die Phase S des Pseudosystems und die innere Gleichgewichtsphase e des unären Systems. Wenn man nun, nachdem die Umwandlung nur zum Teil stattgefunden hat, die Temperatur erhöht, so wird die innere Gleichgewichtsphase natürlich dieselbe Umwandlung erfahren, wie wenn sie allein anwesend wäre.

Was geschieht nun mit der im Konglomerat anwesenden Phase S, die wir die „alte Phase" genannt haben? Es leuchtet ein, daß diese alte Phase bei Temperaturerhöhung nicht eine Umwandlung erfahren kann. Sie kann nur oberhalb der Temperatur des Punktes H bestrebt sein, durch innere Umsetzung das stabile innere Gleichgewicht auf der Linie Hc zu erreichen, was auf die Gestalt der V,T-Hysteresekurve nur einen relativ sehr kleinen Einfluß ausüben kann.

Es leuchtet ein, daß, wenn man von der β-Phase ausgeht und durch Temperaturerhöhung eine teilweise Spaltung von b in P und Q herbeigeführt hat, wobei Q sich, sofort nach der Spaltung, in die innere Gleichgewichtsphase c umsetzt, bei Abkühlung eine Erscheinung auftritt, die der soeben besprochenen vollkommen analog ist.

Die innere Gleichgewichtsphase im Konglomerat wird sich wieder verhalten als ob sie allein anwesend wäre, während die alte Phase, die jetzt die Phase P ist, bei Abkühlung nicht eine Umwandlung erfahren kann. Sie kann nur, unterhalb der Temperatur des Punktes F, durch innere Umsetzung das naheliegende stabile innere Gleichgewicht erreichen, was die Gestalt der V, T-Hystereselinie nur äußerst wenig beeinflussen wird.

So ist also der eigentümliche Verlauf der Hystereselinien, der bis heute ein ungelöstes Problem darstellte, auf äußerst einfache Weise völlig erklärt. Weiter ist es jetzt deutlich, daß die Hystereselinien eigentlich Begrenzungslinien sind, die, weil das Konglomerat nur zum Teil aus der neuen Phase besteht, eine Verschiebung erfahren haben. Es ist wohl sehr auffallend, daß diese Schlüsse aus den Resultaten dilatometrischer Untersuchungen abgeleitet werden konnten. Es sind die Verfeinerung der Meßmethode und die Anwendung der Komplexitätsbetrachtungen, die dieses ermöglichten.

6. Die Überschreitung der Temperatur des heterogenen Gleichgewichts.

Was schließlich die heterogene Umwandlung anbelangt, so ist es einleuchtend, daß immer eine gewisse Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur nach oben oder nach unten stattfinden muß, damit überhaupt eine Umwandlung der einen Modifikation in die andere auftreten kann. Es handelt sich hier denn auch um eine ganz allgemeine Erscheinung. Warum aber die notwendige Überschreitung in den verschiedenen Fällen so stark wechselt, kann noch nicht angegeben werden. Man kann sich darüber natürlich stark spekulative Vorstellungen machen, aber das hat alles nur einen sehr zweifelhaften Wert. Daß man es hier mit einer Erscheinung zu tun hat, die mit der „Vorbereitung“ zum Auftreten neuer Phasen[1]) zusammenhängt, ist wohl sicher, und dabei wird die Höhe der Potentialberge zwischen den Molekülen und den orientierten „Scheinassoziationen“ oder Kernen eine Rolle spielen, aber richtunggebende Experimentaluntersuchungen fehlen hier noch vollständig.

[1]) Z. physik. Chem. **84** (1913) 385; (B) **39** (1938) 50.

Amsterdam, Laboratorium für Allgemeine und Anorg. Chemie der Universität.

Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“.

(Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffsäure.)

Von

Günther Briegleb.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 8. 41.)

1. Aus den von FREDENHAGEN gemessenen Dampfdichten des Fluorwasserstoffes läßt sich ableiten, daß die Assoziation der HF-Moleküle im gesamten gemessenen Temperatur und Druckbereich nach einem einfachen bimolekularen Anlagerungsschema $HF+(HF)_n \rightleftarrows (HF)_{n+1}$ verläuft, wonach also Übermoleküle aller Zähligkeiten miteinander im Gleichgewicht stehen, und zwar sind nach Maßgabe von Elektronenbeugungsmessungen die $(HF)_n$-Assoziate Kettenmoleküle. Somit ist die Fluorwasserstoffsäure das erste bisher bekannte Beispiel einer Kettenassoziation im Gaszustand. Die Gleichgewichtskonstanten und Wärmetönungen der einzelnen Assoziationsreaktionen, ebenso die prozentuale Verteilung der Moleküle verschiedener Zähligkeiten werden in Abhängigkeit von Temperatur und Druck angegeben.

2. Es werden ausführliche Betrachtungen über die $HF-HF$-Bindung als einfachstes Beispiel einer Wasserstoffbindung angestellt. Die Bindung kann nicht erklärt werden durch quantenmechanische Resonanz (Elektronen- bzw. Protonenmesomerie), noch durch Annahme einer reinen Dipolanziehung, selbst dann nicht, wenn die Induktion und der LONDONsche Dispersionseffekt mitberücksichtigt werden. Es wird eine modellmäßige Näherungsvorstellung entwickelt. Man betrachtet $(HF)_n$ näherungsweise aus $n\,H^+$ und $n\,F^-$ zusammengesetzt, berücksichtigt also sowohl die COULOMBsche Wechselwirkung als auch die besonders maßgebende Polarisation. Diese Modellvorstellung gibt unter Zugrundelegung der spektroskopischen Abstände nicht nur die richtigen Absolutwerte der Bindungsenergien und außerdem deren Gang mit steigender Kettenlänge in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dampfdichtemessungen, sondern darüber hinaus zeigt sich, daß eine Konfiguration, bei der die HF-Moleküle im $(HF)_n$-Übermolekül antiparallel gelagert sind, ein Minimum an potentieller Energie darstellt. Das führt in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsmessungen bei den Abständen $r_{F-F}=2{\cdot}5-2{\cdot}6$ Å und $r_{H-F}=0{\cdot}92-0{\cdot}95$ Å zu einem Kettenwinkel von $135\pm3°$. Schließlich kann auch die für eine Wasserstoffbindung charakteristische, mit der Assoziation verbundene Änderung im HF-Bindungszustand, die sich in einer spektroskopisch feststellbaren Verkleinerung der Schwingungsfrequenz dokumentiert, im Einklang mit der Erfahrung modellmäßig gedeutet werden.

A. Der Molekularzustand der Fluorwasserstoffsäure im Gaszustand (Kettenassoziation[1]).

Bezüglich der anomalen Gasdichten des Fluorwasserstoffes konnte FREDENHAGEN[2]) durch Dichtemessungen an HF-Dämpfen zeigen, daß die bislang bestehenden Vorstellungen über den Molekularzustand der Fluorwasserstoffsäure dem wahren Sachverhalt nicht gerecht werden. Weder besteht im Dampf der Fluorwasserstoffsäure eine bevorzugte Assoziation zu Doppelmolekülen oder zu $(HF)_6$-Komplexen[3]), noch kann die Annahme von Gleichgewichten zwischen Einfach- und $(HF)_4$- bzw. $(HF)_6$-Komplexen den Verlauf der experimentellen p, v-Isothermen erklären. Es müssen im Dampf der Fluorwasserstoffsäure überlagerte Gleichgewichte zwischen Einer- und Mehrfachmolekülen aller höheren Zähligkeiten bestehen[1]). Die Verteilungsgleichgewichte in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur und die entsprechenden Wärmetönungen der verschiedenen Assoziationsreaktionen zu Molekülen verschiedener Zähligkeiten können quantitativ angegeben werden.

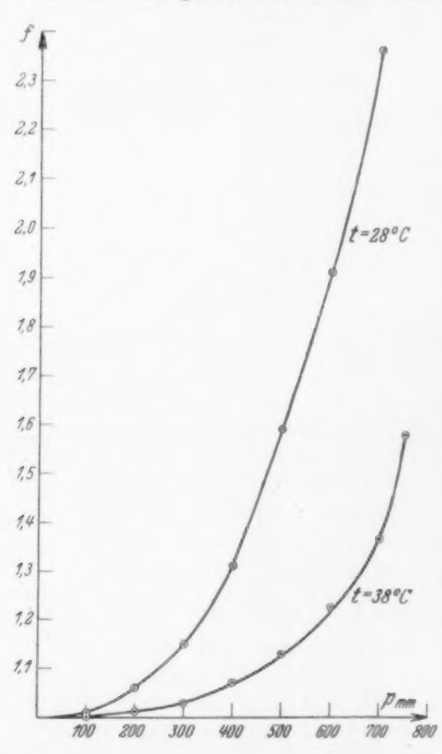


Abb. 1. Zähligkeitsfaktoren in Abhängigkeit vom Gesamtdruck p. (Die Kreise entsprechen den Meßwerten, die ausgezogenen Kurven sind berechnet.)

p_0 ist der Druck, der sich einstellen würde, falls nur Einermoleküle vorhanden wären. p ist der experimentelle Gesamtdruck in einem bestimmten Volumen v. Weiterhin seien p_1, p_2, p_3 ... usw. die Gleichgewichtspartialdrucke der Einer-, Zweier, Dreier- usw. Moleküle. Dann ist der „mittlere Zähligkeitsfaktor"[4])

[1]) G. BRIEGLEB, Naturwiss. **29** (1941) 420. [2]) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 161. [3]) J. H. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2183. [4]) Unter mittlerer Zähligkeit verstehen wir nach

$$f = \frac{p_0}{p} = \frac{p_1 + 2k_{12}\cdot p_1^2 + 3k_{13}p_1^3 + \cdots}{p} = \frac{p_1 + \sum n k_{1n} p_1^n}{p} \qquad (1)$$

und

$$p = p_1 + k_{12}p_1^2 + k_{13}p_1^3 + \cdots = p_1 + \sum k_{1n}\cdot p_1^n, \qquad (2)$$

$$k_{1n} = \frac{p_n}{p_1^n} \quad (3\mathrm{a}) \qquad \text{und} \qquad k_{n(n+1)} = \frac{k_{1(n+1)}}{k_{1n}} = \frac{p_{n+1}}{p_n\cdot p_1} \qquad (3\mathrm{b})$$

sind die Konstanten der Gleichgewichte:

$$n(HF) \overset{k_{1n}}{\rightleftarrows} (HF)_n \quad \text{und} \quad (HF)_n + (HF)_1 \overset{k_{n(n+1)}}{\rightleftarrows} (HF)_{n+1}.$$

Die nach Gleichung (1) und (2) in der unten unter (4), (5) und (6) wiedergegebenen Form berechneten[1]) und die experimentellen f-Werte stimmen innerhalb von 1% überein (Abb. 1). Es kann also die Assoziation von HF im Gaszustand im gesamten gemessenen Druck- und Temperaturbereich durch ein bimolekulares Anlagerungsschema:

$$HF + (HF)_n \rightleftarrows (HF)_{n+1}$$

dargestellt werden.

Die Tabelle 1 und 2 geben die berechneten Gleichgewichtskonstanten und die entsprechenden Wärmetönungen.

Tabelle 1.

k_{1n}	T	
	311° K	301° K
k_{12}	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
k_{13}	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$
k_{14}	$8 \cdot 10^{-11}$	$6.3 \cdot 10^{-10}$
k_{15}	$1.05 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
k_{16}	$1.35 \cdot 10^{-16}$	$2.1 \cdot 10^{-15}$
k_{17}	$1.5 \cdot 10^{-19}$	$2.9 \cdot 10^{-18}$
k_{18}	$1.7 \cdot 10^{-22}$	$3.8 \cdot 10^{-21}$
k_{19}	$1.8 \cdot 10^{-25}$	—
$k_{1\,10}$	$2.1 \cdot 10^{-28}$	—
$k_{1\,11}$	$2.3 \cdot 10^{-31}$	—

Tabelle 2.

$k_{(n+1)n}$	$T = 301°$ K	$T = 311°$ K	$W_{n(n+1)}$
$k_{12} \cdot 10^{+3}$	0·09	0·02	28000 ± 3 bis 4 kcal
$k_{23} \cdot 10^{+3}$	3·33	2·50	5160 ± 50%
$k_{34} \cdot 10^{+3}$	2·10	1·60	5070 ± 50%
$k_{45} \cdot 10^{+3}$	1·75	1·31	5520 ± 50%
$k_{56} \cdot 10^{+3}$	1·91	1·29	7300 ± 50%
$k_{67} \cdot 10^{+3}$	1·38	1·11	4200 ± 50%
$k_{78} \cdot 10^{+3}$	1·31	1·13	2700 ± 50%
$k_{n(n+1)} \cdot 10^{+3}$	1·25	1·16	1400 ± 50%

K. L. Wolf [Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287] den Quotienten aus dem mittleren und dem einfachen Molekulargewicht.

[1]) Näheres und Zahlenangaben vgl. G. Briegleb, loc. cit.

Die Gleichgewichtskonstanten $k_{n(n+1)}$ zeigen in den ersten Gliedern einen deutlichen Gang, ändern sich aber bei $t = 38°$ vom vierten Glied ab und bei $t = 28°$ vom achten Glied ab so wenig mit steigender Zähligkeit, daß es möglich ist, durch Reihenentwicklung Gleichung (1) und (2) in geschlossener Form darzustellen:

$t = 38°$

$$f_{38°} = \frac{1}{p}\left\{p_1 + 2k_{12}\cdot p_1^2 + 3k_{13}\cdot p_1^3 + k_{14} p_1^4\left[\frac{4}{(1-\beta p_1)} + \frac{\beta p_1}{(1-\beta p_1)^2}\right]\right\}, \tag{4}$$

$$p_{38°} = p_1 + k_{12} p_1^2 + k_{13} p_1^3 + \frac{k_{14} p_1^4}{(1-\beta p_1)}. \tag{5}$$

Für $n > 4$ ist:

$$k_{1n} = k_{1(4+n')} = \beta^{n'}\cdot k_{14}; \quad \beta_{38°} = 1{\cdot}16. \tag{6}$$

$t = 28°$

$$f_{28°} = \frac{1}{p}\left\{p_1 + 2k_{12}\cdot p_1^2 + 3k_{13}\cdot p_1^3 + \cdots + k_{18}\cdot p_1^4\left[\frac{8}{(1-\beta p_1)} + \frac{\beta\cdot p_1}{(1-\beta p_1)^2}\right]\right\}, \tag{4'}$$

$$p_{28°} = p_1 + k_{12}\cdot p_1^2 + k_{13}\cdot p_1^3 + \cdots + \frac{k_{18}\cdot p_1^8}{(1-\beta p_1)}. \tag{5'}$$

Für $n > 8$ ist:

$$k_{1n} = k_{1(8+n')} = \beta^{n'}\cdot k_{18}; \quad \beta_{28°} = 1{\cdot}25. \tag{6'}$$

Die Wärmetönungen zeigen, daß die Bindung zwischen zwei HF-Molekülen im $(HF)_2$ stabiler ist als die Bindung zwischen den HF-Molekülen in $(HF)_3$ bzw. $(HF)_n$. Die weitere Kettenverlängerung durch Anlagerung von weiteren HF-Molekülen an ein $(HF)_n$-Molekül verläuft ziemlich unabhängig von der Kettenlänge als „wiederholbarer Schritt" mit nahezu konstanter Wärmetönung. Die Schwankungen innerhalb der W-Werte sind durchaus innerhalb der Fehlergrenze. Das langsame Abklingen mit der Kettenlänge scheint reell.

Die „Verteilungskurven" (Abb. 2a und 2b) geben an, wieviel Moleküle $(HF)_n$ von insgesamt 100 Molekülen verschiedenster Molekülgröße die Zähligkeit 1, 2, 3 . . . usw. haben, und zwar in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Von den Teilchen verschiedener Molekülgröße, die insgesamt den Druck p erzeugen, ist der Anteil an Mehrfachmolekülen $(HF)_n$ relativ gering (bis zu max. 30%). Die Doppelmoleküle überwiegen nur bei kleinen Drucken. Mit steigendem Druck nimmt erwartungsgemäß die Konzentration an Mehrfachmolekülen höherer Zähligkeit mehr und mehr zu, und zwar steigt für eine bestimmte Übermolekülart gemäß dem Prinzip vom kleinsten Zwang die Druckabhängigkeit mit steigender Zähligkeit des Übermoleküls.

Zufolge einer Arbeit von BAUER, BEACH und SIMONS[1]) zeigt auch die Beugung von Elektronen am gasförmigen Fluorwasserstoff das Vorhandensein einer Assoziation zu höheren Komplexen $(HF)_n$ an. Die nähere Auswertung ergibt, daß die Übermoleküle zickzackförmige Molekülketten sein müssen. GÜNTHER, HOLM und STRUNZ[2]) zeigen, daß auch im festen Zustand im Gitter die HF-Moleküle zu parallel gerichteten Zickzack-$(HF)_\infty$-Ketten aneinandergereiht sind.

Abb. 2a.

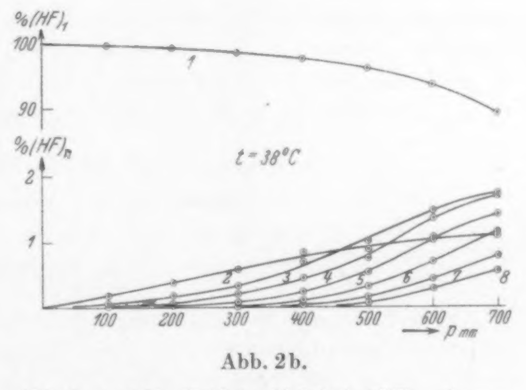


Abb. 2b.

Abb. 2a und 2b. Zahl der Moleküle $(HF)_n$, die von insgesamt 100 Molekülen verschiedenster Molekülgröße die Zähligkeit $n = 1, 2, 3, \ldots$ usw. haben, in Abhängigkeit vom Gesamtdruck p.

Es wäre wünschenswert, durch andersartige Messungen die Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte zwischen den Übermolekülen und die entsprechenden Wärmetönungen noch genauer festzulegen, als es auf Grund der Dampfdichtemessungen mit dem hier angegebenen Verfahren möglich ist: z. B. aus der

[1]) S. H. BAUER, J. Y. BEACH und J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19.
[2]) P. GÜNTHER, K. HOLM und H. STRUNZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 229.

Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten[1]). Besonders aussichtsvoll erscheint uns eine Untersuchung des RAMAN-Spektrums im Gaszustand als Funktion der Temperatur und des Druckes. Es wäre bei Auftreten einer Assoziationsbande der $F-H-F$-Bindung eventuell möglich, aus deren Intensitätsveränderlichkeit mit T und p in ähnlicher Weise die Gleichgewichte zu berechnen, wie es KEMPTER und MECKE[2]) am Beispiel der Phenolassoziation in Benzollösungen gezeigt haben.

Der Fluorwasserstoff ist das erste Beispiel einer Kettenassoziation im Gaszustand mit Nebenvalenzkräften, bei der Molekülketten aller Zähligkeiten miteinander im Gleichgewicht stehen. Dieses Verhalten der Fluorwasserstoffsäure ist durchaus das gleiche, wie das der Alkohole[3]), und das des Phenols[4]) in Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln. Im Gaszustand hat man aber den Vorteil, frei zu sein von störenden Solvatationseinflüssen, was insbesondere in bezug auf die Wärmetönungen von Wichtigkeit ist im Hinblick auf Überlegungen über die Natur der Bindung zwischen den HF-Molekülen.

B. Bemerkungen zur $HF-HF$-Bindung vom Standpunkt bisheriger Deutungsversuche.

Bei der Deutung der $HF-HF$-Bindung, wie überhaupt zur Deutung der sogenannten „Wasserstoffbindung" im allgemeinen, sind bis jetzt zwei prinzipiell verschiedene Wege gegangen worden. Man behandelt die „Wasserstoffbindung" 1. vom Standpunkt einer quantenmechanischen Resonanz und 2. vom Standpunkt einer Dipolwechselwirkung.

Für den Fall der Assoziation der Fluorwasserstoffsäure sind bisher in diesem Sinne folgende Deutungsmöglichkeiten diskutiert worden.

I. Quantenmechanische Resonanz.

a) Um eine Elektronenisomerie („Resonanz") $HFHF$ und $FHFH$ oder $(HFH)^+F^-$ und $F^-(HFH)^+$ kann es sich, wenn sich eine offene Kette bildet, nicht handeln, da zu den beiden Formen verschiedene

---

[1]) Entsprechende Untersuchungen an Alkoholen in indifferenten Lösungsmitteln führten zu besonders aufschlußreichen Ergebnissen, wie in erster Linie die Untersuchungen von K. L. WOLF und Schülern zeigen. Vgl z. B. die neueste Arbeit von H. DUNKEN, F. JUDENBERG und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 43; dort weitere Literaturangaben.

[2]) H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 229.

[3]) K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287.

[4]) H. KEMPTER und R. MECKE, loc. cit.

Kernanordnungen gehören (vgl. auch unter b). Im übrigen sind die Oxoniumformen als Grenzformen einer Mesomerie auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Bildung eines Fluoroniumfluorids aus zwei normalen HF-Molekülen mit —140 kcal endotherm ist, wie sich an Hand eines Kreisprozesses leicht zeigen läßt[1]. (Näheres in einem anderen Zusammenhange in einer späteren Arbeit.) Es bestände dann also Resonanz zwischen zwei in bezug auf zwei freie HF-Moleküle thermodynamisch labilen Grenzformen.

b) Die Protonenmesomerie:

$$HFHF \longleftrightarrow FHFH \quad \text{oder} \quad H^{+}(FHF)^{-} \longleftrightarrow (FHF)^{-}H^{+}$$

ist auch auszuschließen. Es gilt nämlich ganz allgemein zwischen der Resonanzenergie ΔU, die durch solch eine Mesomerie zustandekommt, und der Frequenz ν des Platzwechsels: $\Delta U = h \cdot \nu$. Bei 10 kcal Resonanzenergie, die durch solch einen Platzwechsel erklärt werden sollen, müßte die Platzwechselfrequenz etwa 10^{14} sec^{-1} sein, was völlig ausgeschlossen ist[2][3].

Bei der polaren Formulierung kommt dazu noch die schon genannte Schwierigkeit, daß das Proton in die Elektronenhülle des F^{-} eindringt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die üblichen quantenmechanischen Erklärungsversuche zur Deutung der Wasserstoffbindung versagen.

II. Dipolanziehung.

Dipolanziehung heißt Debyescher Orientierungseffekt mit überlagertem Induktionseffekt[4]. Dazu kommt noch als kleiner Zusatzbeitrag der Londonsche Dispersionseffekt.

---

[1])

$$\begin{array}{ccc} 2\,HF & \xrightarrow{W_{2HF \rightarrow [H_2F]^{+}F^{-}}} & [H_2F]^{+}F^{-} \\ \downarrow W_{HF \rightarrow H^{+} + F^{-}} & & \uparrow W_{H_2F^{+} + F^{-} \rightarrow [H_2F]^{+}F^{-}} \\ H^{+} + F^{-} + HF & \xrightarrow[W_{H^{+} + F^{-} + HF \rightarrow H_2F^{+} + F^{-}}]{} & H_2F^{+} + F^{-} \end{array}$$

$$W_{2HF \rightarrow [H_2F]^{+}F^{-}} = -W_{HF \rightarrow H^{+} + F^{-}} + W_{H^{+} + HF \rightarrow H_2F^{+}} + W_{H_2F^{+} + F^{-} \rightarrow [H_2F]^{+}F^{-}}$$
$$= (-367 \quad +110 \quad +117)\ \text{kcal} \approx -140\ \text{kcal}$$
$$(\pm 20\ \text{kcal}).$$

[2]) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn E. Hückel, dem ich dafür herzlich danke.

[3]) $$\nu = \frac{\Delta U}{h} = \frac{10^{4} \cdot 4{,}19 \cdot 10^{7}}{6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}55 \cdot 10^{-27}} \approx 10^{14}\ \text{sec}^{-1}.$$

[4]) Zusammenfassendes u. a. bei A. E. van Arkel und J. H. de Boer, „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“. Leipzig 1931. G. Briegleb, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“. Stuttgart 1937.

Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie unter Zugrundelegung einer parallelen ($\rightarrow\rightarrow$) oder auch antiparallelen ($\rightleftarrows$) Orientierung der *HF*-Dipole mit einem konstanten, bei der Assoziation unveränderlichen Dipolmoment ergibt bei Berücksichtigung der aus Elektronenbeugungsmessungen gewonnenen Abstände zu kleine Energiewerte (vgl. S. 24).

Wie im Abschnitt C II gezeigt werden wird, müssen bei einer elektrostatischen Modellbetrachtung die von Born und Heisenberg an den Halogenwasserstoffen entwickelten Vorstellungen über das Zustandekommen der *H—Hal*-Bindung und des Dipolmoments zum Ausgangspunkt genommen werden: Man betrachtet *HF* näherungsweise als aus H^+ und F^- zusammengesetzt[1]), wobei H^+ die Elektronenhülle des F^- stark polarisiert. Dem Dipol $\mu_{H^+ \rightarrow F^-} = \mu_{(+e) \rightarrow (-e)}$ überlagert sich dann das vom H^+ im F^- induzierte Moment: p_{F^-}, das dem ursprünglichen Dipol $\mu_{H^+ \rightarrow F^-}$ entgegengesetzt gerichtet ist. Es ist das Gesamtmoment von *HF*: $\mu_{HF} = \mu_{H^+ \rightarrow F^-} - p_{F^-}$. Bei der Assoziation zweier *HF*-Moleküle wird nun über die eigentliche Coulombsche Wechselwirkung der positiven und negativen Ladungen hinaus das am F^- angreifende, polarisierende Feld im Vergleich zum freien *HF* verändert und damit auch der Bindungszustand der *HF*-Bindung. In diesem Bilde ist also die „Wasserstoffbindung" eine elektrostatische Wechselwirkung mit einer infolge Polarisation gleichzeitigen Veränderung im Bindungszustand der *HF*-Bindung[2]). Die Veränderung im Bindungszustand kommt sowohl in einer Veränderung des Dipolmomentes der *HF*-Moleküle bei der Assoziation als auch in einer Veränderung der Valenzschwingungsfrequenz zum Ausdruck, die für die sogenannte Wasserstoffbindung als besonders charakteristisch direkt experimentell feststellbar ist. Die auf dieser Grundlage angestellten Berechnungen führen zu einer bemerkenswert guten Annäherung an die experimentellen Ergebnisse (vgl. unter C).

---

[1]) Zum ersten Male wurde von H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257, ein Verfahren verwendet, das bei Berechnung der Dipolwechselwirkungsenergie nicht von der einfachen μ^2/r^3-Beziehung ausgeht, sondern die Coulombschen Potentiale der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte der Dipole summiert. Die Berechnungen von Harms berücksichtigen aber noch nicht den Einfluß der Polarisation (vgl. auch Anm. 1, S. 19).

[2]) Auf die Bedeutung einer Bindungszustandsänderung im Zusammenhang mit der „Wasserstoffbindung" wurde zum ersten Male mit Nachdruck in G. Briegleb, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur", Stuttgart 1937, hingewiesen.

C. Die $HF-HF$-Bindung vom Standpunkt einer elektrostatischen Modellbetrachtung.

I. Modellbetrachtungen zur $HHal$-Bindung nach Born-Heisenberg.

Nach Born und Heisenberg[1]) kann man modellmäßig in Annäherung die Bindung in den Halogenwasserstoffen im Sinne von Kossel als Bindung eines edelgasähnlichen, polarisierbaren Halogenions mit einem unpolarisierbaren H^+-Kern beschreiben.

Das Dipolmoment[2]).

Das Dipolmoment des Halogenwasserstoff-Moleküls kann modellmäßig auf zweierlei Weise dem Molekül zugeordnet werden, je nachdem die Schwerpunkte der einzelnen positiven und negativen Ladungen unabhängig voneinander bestimmt werden oder vor der Festlegung der Ladungsschwerpunkte (L.S.P.) die gesamte, in einem gemeinsamen S.P. vereinigt gedachte positive und negative Ladung des Hal^--Ions summiert wird.

1. Man vereinigt Z^*e^+[3]), und $1e^+$ zu einem gemeinsamen S.P., der im Abstand $r_{0\,HHal}/(Z^*+1)$ Å vom Hal^--Massenschwerpunkt entfernt ist. Der negative L.S.P. liegt infolge der polarisierenden Wirkung von H^+ nicht im Mittelpunkt von F^-, sondern zwischen diesem und dem positiven L.S.P.-Abstand (vgl. Abb. 3, die sich auf den Fall $Z^*=7$ bezieht). Es ist der Ladungsschwerpunktabstand:

$$r_{+(Z^*+1)e \leftrightarrow -(Z^*+1)e} = \mu_{(HHal)\mathrm{exp.}}/(Z^*+1)e \text{ Å}.$$

Abb. 3.

[1]) M. Born und W. Heisenberg, Z. Physik **23** (1924) 388; vgl auch Clark, Philos. Mag. (7) **19** (1935) 476; Nature **138** (1936) 126. [2]) Der Abfassung dieses Abschnittes über das Dipolmoment liegt ein anregender brieflicher Gedankenaustausch mit Herrn Doz. Dr. H. Harms (Halle) zugrunde. [3]) Z^* ist die effektive positive Kernladungszahl, die bereits der durch die Elektronen bewirkten Abschirmung der wahren positiven Kernladung des Fluorions gegenüber einem H^+-Kern Rechnung trägt. Die Abschirmung wird stärker sein als gegenüber einem zum Ion gehörenden Elektron („Leuchtelektron").

Tabelle 3 gibt für HF diesen Abstand für verschiedene mögliche Werte Z^*[1]).

Tabelle 3. [HF ($\mu = 2D$)].

Z^*	10	8	6	4
Lad. S. P. Abst.[2])	0·04	0·05	0·07	0·1

2. Man faßt die 10 Elektronen des F^- zu einem gemeinsamen Schwerpunkt zusammen und vereinigt diesen mit dem der neun positiven Kernladungen, so daß eine wirksame überschüssige negative Ladung bleibt. Das Dipolmoment wäre dann, falls keine Polarisation stattfände: $\mu_{(+1e)\to(-1e)} = e \cdot r_{0\,HHal}$.

Durch die Polarisation wird die Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung um das F^--Zentrum gestört, so daß auf der Verbindungslinie zwischen H^+ und F^- ein Gürtel geringer Elektronendichte entsteht wie es in Abb. 3a und b schematisch gezeichnet worden ist. Die Folge der Polarisation ist also eine Ladungsschwerpunktsverschiebung des negativen L.S.P.. Der Einfluß dieser L.S.P.-Verschiebung auf das Dipolmoment kann nun in zweierlei Weise in Rechnung gesetzt werden.

Fall a (Abb. 3'a). Die doppelt schraffierte Fläche deutet die räumliche Verteilung der von der Polarisation unbeeinflußt bleibenden Elektronen an, r' entspräche etwa dem nach Bohr mit $n = 2$ und einer entsprechenden effektiven K.Z. berechneten Bahnradius $r' = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e \cdot Z^* \cdot e^2}$ und ist < 1 Å. Ein Teil der Ladung, z. B. e kann als Gürtel kleiner Ladungsdichte zwischen H^+ und F^- verteilt gedacht werden. Davon wird ein kleiner Betrag $\beta \cdot e (\beta \ll 1)$ die Wirkung der positiven Ladung des H^+ auf den Betrag $e' = +(e - \beta e) = +e(1-\beta)$ erniedrigen. Der Schwerpunkt der negativen Überschußladung $-(e - \beta e)$ habe den Abstand r'_0 vom Wasserstoffkern, dann ist der experimentell gemessene wirksame Dipol:

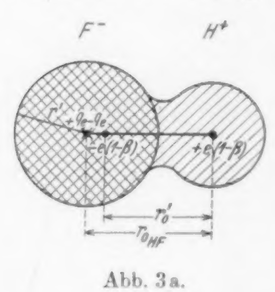


Abb. 3a.

$$\mu_{\mathrm{exp.}HHal} = e(1-\beta) r'_0. \tag{7a}$$

[1]) Vgl. insbesondere dazu auch die Bezugnahme S. 23 und S. 35. [2]) Die entsprechenden Abstände für die anderen Halogenwasserstoffe sind im Verhältnis der kleineren Dipolmomente und der größeren effektiven K.Z. kleiner.

Fall b (Abb. 3b). Der Wasserstoffkern, wenn er sich dem F^- nähert, verschiebt den S.P. der negativen Ladung zu sich hin, d. h. er induziert im Hal^- ein Moment p_{Hal^-}, das dem ursprünglichen Dipol $\mu_{H^+ - Hal^-} = \mu_{(+e)\to(-e)}$ entgegengesetzt gerichtet ist (vgl. auch Abb. 4 mit $Z^* = 7$):

$$p_{Hal^-} = \alpha_{\text{eff.}} \cdot \frac{e}{r_{0\,HHal}^2}.$$

Abb. 3b.

Abb. 4.

Das wirksame resultierende Moment ist:

$$\mu_{(HHal)\text{exp.}} = \mu_{(+e)\to(-e)} - p_{Hal^-} = e \cdot r_{0\,HHal} - \alpha_{\text{eff.}} \frac{e}{r_{0\,HHal}^2}. \qquad (8)$$

Im Prinzip besagen Fall a und b dasselbe, es muß $e(1-\beta)r'_0 = e r_0 - \alpha_{\text{eff.}} e/r_{0\,HHal}^2$ sein. Nur ist aber für eine praktische Handhabung, z. B. zur Berechnung der Bildungsenergie einer $H - F$-Bindung oder der B.E. zweier assoziierter HF-Moleküle, der Ansatz b geeigneter als der Ansatz a, weil im Falle a β und r'_0 unbekannt sind, dagegen im Fall b die dort angegebene effektive Polarisierbarkeit sich aus dem Dipolmoment berechnen läßt. Wir legen daher allen unseren Betrachtungen im folgenden die unter b) genannte Auffassung zugrunde[1]).

Die Bildungswärmen: $W_{H^+ + Hal^- \to HHal}$.

Nähert sich der H^+-Kern von Unendlich dem Hal^--Ion, so wird infolge der starken elektrostatischen Wirkung die Polarisierbarkeit mehr und mehr abnehmen im Sinne einer zunehmenden Verfestigung der Elektronenhülle. Man kann diesem Einfluß auf zweierlei Weise Rechnung tragen.

Fall a (Born-Heisenberg): Die Polarisierbarkeit soll sich von α auf $\alpha_{\text{eff.}}$ ändern ($\alpha_{\text{eff.}} < \alpha$), und zwar soll diese quasi unstetige

[1]) In der in der Anm. 1, S. 16, genannten Arbeit von H. Harms wird dagegen von der unter a genannten Auffassung Gebrauch gemacht. Es wird die Wechselwirkungsenergie zweier HX-Bindungen zunächst unter Vorgabe beliebiger Werte r' und β berechnet, indem schließlich derjenige r'_0-Wert als der wahrscheinlichste angesetzt wird, der den mit der Erfahrung am besten übereinstimmenden Energiewert liefert.

Änderung bei einem Abstand eintreten, der dem Radius r_{Hal^-} des Halogenions entspricht[1]). Daher ist:

$$U = - W_{H^+ + Hal^- \to HHal} = - \frac{e^2}{r_{0\,H-Hal}} + \frac{B}{r^n_{0\,H-Hal}} + 2e^2 \alpha_{Hal^-} \int\limits_{\infty}^{r_{Hal^-}} \frac{dr}{r^5} + 2e^2 \alpha_{\text{eff.}} \int\limits_{r_{Hal^-}}^{r_{0\,H-Hal}} \frac{dr}{r^5}\,{}^{2)}. \qquad (9)$$

Da im Gleichgewicht $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r = r_{0\,H-Hal}} = 0$ sein muß, so folgt mit der Abstoßungskonstanten $\beta = 4$[2]):

$$U = - W_{H^+ + Hal^- \to HHal} = - \frac{4}{5} \frac{e^2}{r_{0\,H-Hal}} - \frac{1}{5} \frac{e^2 \alpha_{\text{eff.}}}{2 r^4_{0\,H-Hal}} - \frac{e^2(\alpha_{Hal^-} - \alpha_{\text{eff.}})}{2 r^4_{Hal^-}}. \qquad (10)$$

Fall b. Wir rechnen, auch bei den folgenden Betrachtungen, mit einer mittleren Polarisierbarkeit $\alpha_{\text{eff.}}$ und nehmen nicht an, daß sich die optisch gemessene Polarisierbarkeit α bei einem bestimmten kritischen Abstand sprunghaft ändert. Mit einem Abstoßungsexponenten $n = 7$ bekommen wir dann die mehr summarische Beziehung:

$$U = - W_{H^+ + Hal^- \to HHal} = - \frac{e^2}{r_{0\,H-Hal}} + \frac{B}{r^7_{0\,H-Hal}} - \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2 r^4_{0\,H-Hal}} \qquad (11)$$

die unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r = r_{0\,H-Hal}} = 0$ und den in Tabelle 4 angegebenen $\alpha_{\text{eff.}}$-Werten eher eine bessere Annäherung an die experimentellen Werte ergibt als die Gleichung (10) (vgl. Tabelle 4).

Bei der Roheit des Ansatzes sind bessere Übereinstimmungen gar nicht zu erwarten. Sinngemäß ist bei HF die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten feststellbar. Die Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment

[1]) Diese Festlegung ist durchaus willkürlich, d. h. nicht physikalisch zwingend, wenn auch näherungsweise gestattet. r_{Hal^-} ist nämlich aus Gitterabständen der Verbindungen mit Alkaliionen berechnet. r_{Hal^-} ist also ein scheinbarer Ionenradius und bedeutet in Verbindung mit dem entsprechenden Ionenradius des Alkaliions nichts anderes als den Gleichgewichtsabstand, bis auf den sich die Ionen im Gitter nähern können. Der Radius der eigentlichen „Elektronenhülle" — wenn man so sagen darf — innerhalb der der Hauptladungsabfall nach außen stattfindet, ist wesentlich < 1 Å — nach Maßgabe der fourieranalytischen Auswertung von Röntgeninterferenzdiagrammen — und entspricht etwa dem nach Bohr berechneten Radien. In diesem Sinne darf auch der vielfach verwendete Ausdruck: „Eindringen von H^+ in die Elektronenhülle des Hal^-" nur in dem oben beschriebenen Sinne aufgefaßt werden. [2]) A. Unsöld, Z. Physik **43** (1927) 563.

Tabelle 4.

r_{HHal} in Å		HF	HCl	HBr	HJ
		0·92	1·28	1·42	1·62
$\mu \cdot 10^{18}$		(2·0)	1·04	0·8	0·4
$\alpha_{\text{eff.}} \cdot 10^{24}$		0·43	1·74	2·53	4·03
$\alpha_{Hal^-} \cdot 10^{24}$		1·04	3·7	4·8	7·1
r_{Hal^-} in Å		1·33	1·81	1·96	2·20
$H^+ + Hal^- \rightarrow HHal$	W kcal Gl. (10)	338	260	233	204
	W kcal Gl. (11)	351·5	268	235	217·5
	W kcal exp.	365	326	315	308

werden von HF nach HJ zunehmend größer. Das ist zu erwarten, denn die Annäherung einer an und für sich kovalenten Bindung durch einen heteropolaren Bindungsmechanismus zwischen H^+ und einem polarisierbaren Halogenanion muß um so schlechter werden, je polariserbarer das Anion ist.

Diese Sonderstellung des HF ist nicht zuletzt auch für seine im Vergleich zu den anderen Halogenwasserstoffen bevorzugte Neigung zur Assoziation maßgebend.

II. Die $HF-HF$-Bindung in den HF-Übermolekülen.

1. Allgemeine Bemerkungen zur Bindungsenergie.

Im Falle der Assoziation zweier OH-Gruppen z. B. in den Alkohol- oder Wasserübermolekülen und bei der intramolekularen Wechselwirkung der Halogenwasserstoffe wird die für die XH-Bindung charakteristische Schwingungsfrequenz im Vergleich zu der entsprechenden Frequenz der freien, unbeeinflußten Moleküle sowohl in ihrer Lage als auch in ihrer Intensität verändert[1]). Das bedeutet, daß

[1]) E. Errera und P. Mollet, Nature **138** (1936) 882. J. chem. Physics **1** (1936) 281. Helbert, Hendricks, Wulf und Liddel, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 548. H. Hoyer und Förster, Naturwiss. **26** (1938) 774. H. Hoyer, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 389. Z. Elektrochem. **47** (1941) 451. R. Mecke, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 229. E. Errera, Caspart und Sack, J. chem. Physics **8** (1940) 63. J. J. Fox und A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. London (A) **162** (1937) 419. Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 897. G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 889. Herman und Hofstadter, J. chem. Physics **7** (1939) 460; **8** (1940) 252 u. a.

sich bei der Übermolekülbildung der Bindungszustand in erster Linie innerhalb der für die Assoziation maßgebenden charakteristischen Bindungen (*OH*-, *COOH*-, *NH*- usw.) ändert. Auf die Bedeutung dieser mit der zwischenmolekularen Wechselwirkung verbundenen Bindungszustandsänderung bestimmter Molekülteile der wechselwirkenden Komponenten wurde zum ersten Male schon an anderer Stelle an zahlreichen Beispielen ausdrücklichst hingewiesen[1]).

Man muß unter Berücksichtigung der Bindungszustandsänderung bei allen Betrachtungen über die Natur und „Stärke" der zwischenmolekularen Bindung zwischen folgenden Energiegrößen unterscheiden, die wir in diesem Zusammenhang speziell für den Fall der Fluorwasserstoffassoziation formulieren wollen.

a) $W_{H+F \to HF}$: Das ist die bei der Bildung von *HF* aus *H* und *F* freiwerdende Energie, die sogenannte Bildungsenergie des *HF*-Moleküls aus Atomen und entsprechend:

$W_{H^+ + F^- \to HF}$. Das ist die Bildungswärme aus Ionen.

b) $W_{H+F \to HF^*}$ bzw. $W_{H^+ + F^- \to HF^*}$: Das ist die B.E. eines im Vergleich zum freien Molekül in bezug auf den Bindungszustand veränderten HF^*-Moleküls[2]). Es ist damit zu rechnen, daß als Folge der Assoziation mindestens in einem der beiden *HF*-Moleküle eine Bindungszustands- und Abstandsänderung der *HF*-Bindung auftritt, und zwar wird im elektrostatischen Modell gemäß einer Anziehung des H^+ durch das F^- eine Abstandsvergrößerung zu erwarten sein (Abb. 5). Dem entspricht auch eine Verkleinerung der Valenzschwingungsfrequenz der *HF*-Valenz (vgl. S. 27 u. f.).

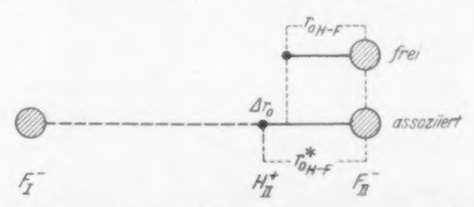


Abb. 5. Abstandsvergrößerung bei der Assoziation.

c) $W_{HF+HF^* \to (HF-HF^*)}$: Das ist die Bindungsenergie eines $(HF)_2$-Doppelmoleküls aus einem normalen und einem im Bindungszustand und im $(H-F)$-Abstand veränderten *HF*-Molekül.

[1]) G. Briegleb, loc. cit. [2]) Der Stern soll zum Ausdruck bringen, daß der Bindungszustand der *HF*-Bindung verändert ist.

d) $W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)}$: Das ist unter Annahme einer B.Z.-Veränderung eines HF-Moleküls die Gesamtbildungswärme eines $(HF)_2$-Doppelmoleküls aus zwei normalen Molekülen Fluorwasserstoff, so wie sie z. B. thermodynamisch aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnet wird. Es gilt:

$$\left.\begin{aligned} W_{HF+HF \rightarrow (HF-FH^*)} &= W_{H+F \rightarrow HF^*} - W_{H+F \rightarrow HF} \\ &+ W_{HF+HF^* \rightarrow (HF-HF^*)} \end{aligned}\right\} \quad (12\,a)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)} &= W_{H^+ + F^- \rightarrow HF^*} - W_{H^+ + F^- \rightarrow HF} \\ &+ W_{HF+HF^* \rightarrow (HF-HF^*)}. \end{aligned}\right\} \quad (12\,b)$$

Weder im Falle der Fluorwasserstoffsäure noch in irgendeinem anderen entsprechenden Falle war es bisher möglich, experimentell diese einzelnen Anteile getrennt zu ermitteln (vgl. aber S. 28).

2. Das elektrostatische Modell der $(HF)_n$-Übermoleküle.

a) Das $(HF)_2$-Doppelmolekül.

Fall I. Der Dipol eines HF-Moleküls werde so aufgefaßt, wie auf S. 17 unter 1. auseinandergesetzt wurde (vgl. Abb. 3). Die Wechselwirkung zwischen zwei HF-Molekülen kann als Dipolanziehung zwischen den zwei HF-Dipolen $\mu_{I} = \mu_{II} = 2 \cdot 10^{-18}$ aufgefaßt werden.

Da der L.S.P.-Abstand in einem HF-Dipol sehr viel kleiner ist als der Dipolschwerpunktsabstand $r_{\mu_I - \mu_{II}} = 2{\cdot}5$ Å der beiden HF-Dipole in einem $(HF)_2$-Doppelmolekül (S. 18), so kann die Wechselwirkungsenergie der beiden Dipole unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Induktionseffektes, des Dispersionseffektes und des Abstoßungspotentials nach Gleichung (18a) und (18b) S. 34 berechnet werden. Die Bindungsenergien für die beiden Grenzfälle einer Parallel- und Antiparallelorientierung sind zugleich auch für die anderen Halogenwasserstoffsäuren in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die berechneten Bindungsenergien zeigen den richtigen Gang: Zunahme des Dispersionseffektes von HF nach HJ, Abnahme des Dipolorientierungs- und Induktionseffektes von HF nach HJ. Die Absolutwerte sind aber zu klein. Der Effekt einer spektroskopisch nachgewiesenen Bindungszustandsänderung der Halogenwasserstoffbindung infolge der Assoziation kann nicht mitberücksichtigt werden, sondern es muß angenommen werden, daß das Dipolmoment des freien Halogenwasserstoffes dem des assoziierten gleich ist, was aber nicht der Fall zu sein braucht (vgl. S. 27). Die Mit-

Tabelle 5.

		HF	HCl	HBr	HJ
$r_{\mu_I - \mu_{II}} \cdot 10^8$		2·5	3·2	3·5	3·8
$\alpha \cdot 10^{24}$		0·9	3·13	4·22	6·5
Dipolorientierungs- u. Induktions-Effekt	$W_{\rightarrow \rightarrow}$ kcal	6·1	0·89	0·44	0·19
	$W_{\rightleftarrows}$ kcal	2·46	0·34	0·15	0·03
	$W_{Disp.}$	0·72	0·74	0·88	1·0
	W_{gesamt} $\rightarrow \rightarrow$	6·82	1·63	1·32	1·20
	W_{gesamt} $\rightleftarrows$	3·18	1·08	1·03	1·03

Der Abstand $r_{\mu_I - \mu_{II}}$ für HF entspricht den Elektronenbeugungsmessungen[1]). Die anderen Abstände wurden dann im Verhältnis der von H. A. Stuart[2]) ermittelten Wirkungsradien der Halogenatome größer gewählt.

berücksichtigung einer Bindungszustandsänderung würde die in Tabelle 5 angegebenen Energiewerte noch verkleinern (vgl. dazu den kommenden Abschnitt).

Wir sehen also, daß von den auf S. 17 u. f. genannten Möglichkeiten einer Ladungsschwerpunktszuordnung im Molekül der unter 1 genannte Fall, der zu einem kurzen, im Innern des Moleküls gelegenen Dipol führt, keine hinreichende Deutung der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei HF-Molekülen geben kann. Wir legen daher für die weiteren Betrachtungen die unter „Fall 2b" S. 19 genannte Möglichkeit einer L.S.P.-Zuordnung zugrunde.

Fall II. Wir denken uns das $(HF)_2$-Doppelmolekül modellmäßig in Annäherung aus zwei polarisierbaren F^--Ionen und zwei H^+-Ionen aufgebaut. Experimentell festgelegt ist allein der Abstand der Fluorionen $r_{F^- - F^-} = 2{\cdot}5$ Å. Zunächst noch frei verfügbar sind die Abstände $r_{H^+ - F^-}$ und $r_{H^+ - H^+}$. Es werden bei festgehaltenem F—F-Abstand unter Berücksichtigung der rein elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte und der Induktionskräfte für alle möglichen gegenseitigen Orientierungen der HF-Moleküle zueinander die Wechselwirkungsenergien berechnet:

a) unter der Annahme, daß der Gleichgewichtsabstand $r_{0\,H-F}$ im freien und assoziierten HF-Molekül derselbe ist,

b) unter der Annahme, daß sich bei der Assoziation der Gleichgewichtsabstand $r_{0\,H-F}$ eines Moleküls z. B. von $(HF)_I$ im Vergleich zum freien Molekül ändert (vgl. S. 22 und 27ff.).

[1]) S. H. Bauer, J. Y. Beach und J. H. Simons, loc. cit. (siehe S. 13). [2]) H. A. Stuart, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 350.

Unter Berücksichtigung der Abb. 6 ist dann (vgl. Anhang S. 36 u. f.):

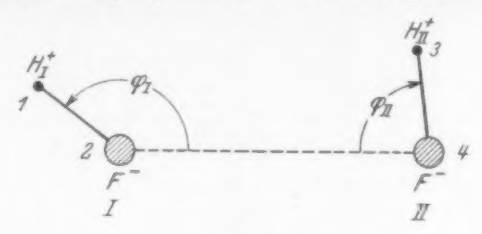


Abb. 6.

$$\left.\begin{aligned} -W_{2HF\to(HF)_2} = U = -\frac{e^2}{r_{14}} - \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{24}} \\ -\frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\rm I}^2 - \frac{e^2}{r_{12}^4}\right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\rm II}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^4}\right) - \frac{p_{\rm I}p_{\rm II}}{r_{24}^3} \\ [2\cos(180-\varphi_{\rm I}')\cos\varphi_{\rm II}' - \sin\varphi_{\rm II}'\sin(180-\varphi_{\rm I}')], \end{aligned}\right| \quad (13\,\text{a})$$

$$\left.\begin{aligned} -W_{2HF\to(HF-HF^*)} = U = e^2\left(-\frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{24}}\right) \\ -\frac{\alpha_{\rm I\,eff.}^*}{2}\left(f_{\rm I}^2 - \frac{e^2}{r_{12}^{*4}}\right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\rm II}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^2}\right) - \frac{p_{\rm I}p_{\rm II}}{r_{24}^3} \\ [2\cos(180-\varphi_{\rm I}')\cos\varphi_{\rm II}' - \sin(180-\varphi_{\rm I}')\sin\varphi_{\rm II}'] \\ + W_{H^+ + F^- \to HF} - W_{H^+ + F^- \to HF^*}. \end{aligned}\right\} \quad (13\,\text{b})$$

$r_{12}^* = r_{0\,HF}^*$ ist der veränderte Gleichgewichtsabstand und $\alpha_{\rm I}^*$ die veränderte Polarisierbarkeit. φ' sind die Winkel der durch $f_{\rm I}$ und $f_{\rm II}$ induzierten Momente mit der Verbindungslinie $F-F$ (vgl. Anhang S. 36 u. f.). $f_{\rm I}$ und $f_{\rm II}$ sind die in $F_{\rm I}^-$ und $F_{\rm II}^-$ angreifenden resultierenden Felder, die für die einzelnen Konfigurationen jeweils besonders berechnet werden müssen. (Vgl. auch die im Anhang auf S. 37 behandelten speziellen Beispiele einer Parallel- und Antiparallelorientierung.)

Fall a: $r_{0(HF)\text{frei}} = r_{0(HF)\text{assoz.}} = 0{\cdot}92$ Å[1]). Die für die verschiedenen Winkel $\varphi_{\rm I}$ und $\varphi_{\rm II}$ angestellten Berechnungen ergeben, daß es eine Konfiguration minimaler potentieller Energie gibt, und zwar dort, wo die beiden HF-Moleküle mit ihren Achsen nahezu senkrecht aufeinander stehen ($\varphi_{\rm II} = 83°$). In Abb. 7 sind die bei festgehaltenem Winkel $\varphi_{\rm I}$ bzw. $\varphi_{\rm II}$ für verschiedene Winkel $\varphi_{\rm II}$ bzw. $\varphi_{\rm I}$ nach Gleichung (13) berechneten potentiellen Energien dargestellt.

Für die Konfiguration minimaler potentieller Energie, sowie für die parallele und antiparallele Form erhält man die in Tabelle 6 zusammengestellten Bildungswärmen.

---

[1]) Spektroskopisch gemessen.

Tabelle 6. Bildungswärmen $W_{2\,HF \rightarrow (HF)_2}$.

	A		B		C	
	Potential-Minimum		Parallel-Orientierung		Antiparallel-Orientierung	
	I F^- H^+ 83° → H^+ F^- II		I F^- H^+ F^- H^+ II		I F^- H^+ H^+ F^- II	
$W_{2\,HF \rightarrow (HF)_2}$ . . .	+ 19		+ 11		+ 5	
COULOMBscher Anteil	+ 13		+ 21		+ 41	
Polarisationsanteil [1])	6		— 10		— 36	
	I	II	I	II	I	II
$p \cdot 10^{18}$	2·44	2·58	2·36	2·36	1·98	2·27
β	180°	192·5	180	180	180	180
$\Delta\mu \cdot 10^{18}$	0	— 0·3	0·05	0·05	+ 0·4	+ 0·1

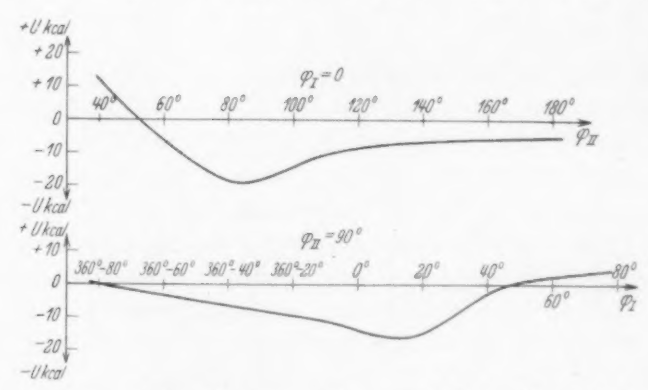


Abb. 7. Bildungsenergien $W_{2\,HF \rightarrow (HF)_2}$ für verschiedene Winkel φ_I bzw. φ_{II} · ($r_{0\,H-F} = 0·92$ Å, $r_{0\,F-F} = 2·5$ Å).

1. Das elektrostatische Näherungsmodell führt innerhalb der Unsicherheit der Berechnungen der in Tabelle 2 angegebenen Bindungswärmen zu einer richtigen Größenordnung der Bindungsenergie.

2. Der Einfluß der Polarisation ist sehr bedeutungsvoll. Der COULOMBsche Anteil der Wechselwirkungsenergie nimmt zu von *A* nach *C*, dagegen nimmt der Polarisationsanteil in derselben Reihenfolge ab; bei *B* und *C* ist die Polarisationsenergie sogar endotherm.

[1]) inklus. der Wechselwirkungsenergie der induzierten Momente p_I und p_{II}.

3. Durch die Überlagerung der Feldwirkung aller Ionen wird das am F_{I}^{-} bzw. F_{II}^{-} angreifende polarisierende Feld im $(HF)_2$-Doppelmolekül ein anderes sein als im freien (HF)-Molekül, in welchem nur ein H^+ polarisierend wirkt. Das hat entsprechend den Überlegungen auf S. 19 [insbesondere Gleichung (8)] zur Folge, daß das Dipolmoment des Fluorwasserstoffmoleküls im assoziierten Zustand verändert sein muß. Es kann sowohl größer als auch kleiner werden, d. h. die Bindung kann polarer oder unpolarer werden.

In Tabelle 6 sind die Unterschiede $\Delta\mu$ der Dipolmomente μ_{I} und μ_{II} im Vergleich zum Dipolmoment μ_{HF} des freien HF-Moleküls angegeben, und zwar zusammen mit den in F_{I}^{-} und F_{II}^{-} induzierten Momenten, sowie zusammen mit den Winkeln β, die f_{I} und f_{II} bzw. die induzierten Momente p_{I} und p_{II} mit der $H-F$-Valenzrichtung haben. Die resultierenden HF-Bindungsmomente μ_{I} und μ_{II} im assoziierten Zustand berechnen sich dann nach folgender Beziehung:

$$\left.\begin{aligned}\mu_{\mathrm{I}} &= [\alpha_{\mathrm{eff.}}^2 f_{\mathrm{I}}^2 + e^2 r_{0\,HF}^2 + 2\,\alpha_{\mathrm{eff.}}\, e f_{\mathrm{I}}\, r_{0\,HF} \cos\beta_{\mathrm{I}}]^{1/2},\\ \mu_{\mathrm{II}} &= [\alpha_{\mathrm{eff.}}^2 f_{\mathrm{II}}^2 + e^2 r_{0\,HF}^2 + 2\,\alpha_{\mathrm{eff.}}\, e f_{\mathrm{II}}\, r_{0\,HF} \cos\beta_{\mathrm{II}}]^{1/2}.\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Neben einer Dipolmomentänderung ist eine Änderung der Valenzschwingungsfrequenz der HF-Bindung (vgl. S. 21 und 28)[1]) und eine Änderung des HF-Gleichgewichtsabstandes als Folge der gegenseitigen Wechselwirkung zu erwarten.

Fall b: Wir berücksichtigen die Möglichkeit, daß mindestens bei einem der beiden zu $(HF)_2$ assoziierten HF-Moleküle der Gleichgewichtsabstand $r_{0\,H-F}$ infolge der Assoziation von $r_{0\,H-F}$ auf $r_{0\,H-F}^{*}$ verändert wird. Und zwar ist — wie schon hervorgehoben — eine Abstandsvergrößerung zu erwarten, anschaulich gesprochen dadurch, daß das H^+ des einen Moleküls vom F^- des anderen Moleküls angezogen wird.

Für eine Abstandsvergrößerung spricht auch die beobachtete Frequenzverkleinerung der Valenzschwingungsfrequenz ν_s, die z. B. bei der Assoziation der OH-Gruppe und auch bei den Halogenwasserstoffen z. B. beim Übergang vom Gaszustand in den flüssigen Zustand beobachtet wird. Nach einer angenäherten Beziehung von Badger[2])

[1]) Vgl. in einer späteren Abhandlung und Anm. 2. [2]) Badger, J. chem. Physics 3 (1935) 710. Weiter führt eine Beziehung, die berücksichtigt, daß das H_{I} im $(H_{\mathrm{I}}F_{\mathrm{I}}-H_{\mathrm{II}}F_{\mathrm{II}})$-Doppelmolekül nicht mehr unter dem Einfluß von F_{I}^{-} allein, sondern im Zusatzpotential von H_{II}^{+} und F_{II}^{-} schwingt. Näheres in einer besonderen Abhandlung.

ist nämlich:

$$\frac{dr}{r} = -\frac{1}{3}\frac{dk}{k}, \tag{15}$$

wenn

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}.$$

k = Bindungskonstante, r = Gleichgewichtsabstand. Danach entspräche in Annäherung einer Frequenzverschiebung von $\Delta\nu = 1\%$ eine Abstandsänderung $r = 0{\cdot}66\%$. Spektroskopische Messungen am assoziierten *HF* im Vergleich zum freien *HF* liegen noch keine vor. Dagegen ist aber in zahlreichen Untersuchungen an der *OH*-Gruppe eine Frequenzverkleinerung z. B. bei den Alkoholen von etwa 3700 Å nach etwa 3400 Å festgestellt worden[1]). Dieser Frequenzverschiebung entspräche nach (15) eine Gleichgewichtsabstandsänderung von etwa 0·05 Å. Die Unsicherheit einer solchen Abschätzung ist dabei aber sehr groß (vgl. die Bemerkung in Anm. 2, S. 27).

Tabelle 7 gibt im Falle der *HF*-Assoziation beispielsweise für eine eventuelle Abstandsvergrößerung eines *HF*-Moleküls von 0·92 auf 0·95 und auf 0·98 Å die zugehörigen Energiewerte[2]).

Tabelle 7.

	$r^*_{H-F} = 0{\cdot}95$ Å	$r^*_{H-F} = 0{\cdot}98$ Å
$W_{HF^* + HF \rightarrow (HF-HF^*)}$ . . .	26 kcal	32 kcal
$W_{H^+ + F^- \rightarrow HF^*}$	341 „	331 „
$W_{H^+ + F^- \rightarrow HF}$	352 „	352 „
$W_{HF \rightarrow (HF^*)}$	– 11 „	– 21 „
$W_{2\,HF \rightarrow (HF^*-HF)}$	15 „	11 „

Die Tabelle zeigt, daß die Bindungsenergie $W_{2\,HF \rightarrow (HF-HF^*)}$ sehr empfindlich von einer Änderung im Bindungszustand bzw. Gleichgewichtsabstand abhängt, und zwar entspricht einer Vergrößerung des Gleichgewichtsabstandes eine Verkleinerung der *HF*—*HF*-Bindungsenergie.

Es ist vorläufig nicht möglich, mangels geeigneter spektroskopischer Meßdaten, aus der Valenzschwingungsfrequenzverschiebung die bei der $(HF)_2$-Übermolekülbildung zu erwartende Abstandsänderung ungefähr abzuschätzen. Auch ist es aus demselben Grund

---

1) Vergleiche die Literaturangaben Anm. 1, S. 21. 2) Bei der Berechnung der Energiewerte nach (13b) ist zu berücksichtigen, daß $\alpha_{\text{eff.}}$ von r_{HF} abhängt. Für $r = 0{\cdot}95 \cdot 10^{-8}$ ist $\alpha^*_{\text{eff.}} = 0{\cdot}483 \cdot 10^{-24}$, und für $r = 0{\cdot}98 \cdot 10^{-8}$ ist $\alpha^*_{\text{eff.}} = 0{\cdot}54 \cdot 10^{-24}$.

nicht möglich, nach einer von Fox und Martin[1]) abgeleiteten Beziehung $W_{H-X} = \frac{h \cdot w\,(1-x)^2}{4x} \approx \frac{h \cdot \nu}{4x}$ [2]) die Änderung der Bindungsenergie der Bindung $H-X$ bei der Assoziation, also in unserem Falle $W_{HF \to HF^*}$ aus der spektroskopischen Frequenzverschiebung abzuschätzen und mit den in Tabelle 7 modellmäßig berechneten Werten zu vergleichen. Eine solche Abschätzung wäre aber außerdem nur möglich, wenn der Anharmonizitätsfaktor x bei der Übermolekülbildung unverändert bliebe, denn nur dann ist $\frac{\partial W}{W} = \frac{\partial \nu}{\nu}$. Eine solche Konstanz von x ist aber kaum zu erwarten[3]). Um daher aus der Beziehung von Fox und Martin die Änderung der Bindungsenergie bei der Übermolekülbildung berechnen zu können, ist es notwendig, x sowohl im freien als auch im assoziierten Zustand zu ermitteln, was aber die nur in seltenen Fällen gegebene Möglichkeit zur Bestimmung höherer Schwingungsanregungsfrequenzen sowohl im freien wie auch im assoziierten Zustand voraussetzt.

Das $(HF)_3$- und $(HF)_n$-Modell.

Man berechnet für bestimmte Kettenwinkel die Bildungsenergien für alle möglichen Orientierungen der HF-Bindungen zueinander. Grundsätzlich sind solche Berechnungen wieder unter den beiden möglichen Voraussetzungen

a) $r_{0(H-F)\,\text{frei}} = r_{0(H-F)\,\text{assoz.}}$ und b) $r_{0(H-F)\,\text{frei}} \neq r_{0(H-F)\,\text{assoz.}}$ durchzuführen; wir betrachten im folgenden nur den Fall a), nachdem über die Auswirkung der Voraussetzung b) auf die Bildungsenergien bereits schon im Zusammenhang mit der $(HF)_2$-Bildung alles gesagt wurde.

Unter der Voraussetzung beliebiger Winkel φ_{I}, φ_{II} und φ_{III} der HF-Bindungen zu den $F-F$-Bindungen und beliebiger Winkel γ der $F-F$-Bindungen zueinander (vgl. Abb. 8) berechnet sich auf dieselbe

---

[1]) J. J. Fox und A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. London (A) **162** (1937) 419.

[2]) w ist die Schwingungsfrequenz für sehr kleine Verrückungen, x der Anharmonizitätsfaktor und $\nu_n = nw[1-(n+1)x]$ sind die beobachteten Schwingungsfrequenzen.

[3]) Die einzige bisher mögliche Überprüfung der Änderung von x am Beispiel der innermolekularen Assoziation von cis-trans *o*-Chlor- und *o*-Bromphenol ergab in der Tat verschiedene Werte x für die cis-Form (mit innermolekularer Assoziation) und trans-Form, M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 333.

Weise, wie es bei der $(HF)_2$-Bildung ausgeführt wurde, die Bildungswärme $W_{3\,HF \to (HF)_3}$ nach folgender Beziehung (vgl. Fig. 8):

$$\left.\begin{aligned} W_{3\,HF \to (HF)_3} = -U = e^2 \Big(& -\frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{25}} - \frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{16}} - \frac{1}{r_{45}} - \frac{1}{r_{36}} \\ & + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{26}} - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\text{I}}^2 - \frac{e^2}{r_{12}^4}\right) \\ & - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\text{II}}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^4}\right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\text{III}}^2 - \frac{e^2}{r_{56}^4}\right) - U_{p_{\text{I}} p_{\text{II}} p_{\text{III}}}\Big). \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Dabei ist $U_{p_{\text{I}} p_{\text{II}} p_{\text{III}}}$ die Wechselwirkungsenergie der drei induzierten Momente unter Berücksichtigung der gegenseitigen Orientierung.

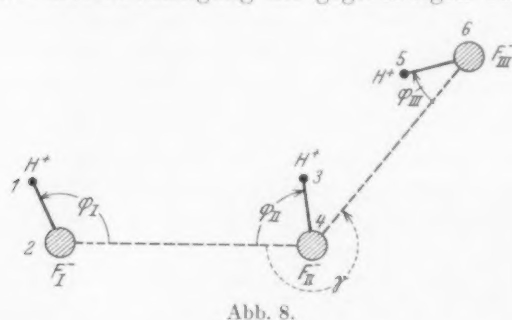


Abb. 8.

1. Die Rechnungen ergeben, daß in der Konstellation minimalster potentieller Energie die HF-Moleküle antiparallel gelagert sind. In Tabelle 8 sind die Energiewerte der antiparallelen Form mit denen zweier anderer charakteristischer Formen zusammengestellt.

Tabelle 8.

	I Antiparallele (stabile) Form	II Parallele Form	III
$W_{3\,HF \to (HF)_3}$	24	7·5	+ 18 kcal
COULOMB-Anteil . . .	+ 39	+ 87·5	+ 86 „
Polarisationsanteil . .	− 15	− 80	− 68 „
$W_{(HF)_2 + HF \to (HF)_3}$ . .	+ 5	− 11·5	− 1

2. Aus $W_{3\,HF \to (HF)_3} = +24$ kcal und $W_{2\,HF - (HF)_2} = 19$ kcal folgt: $W_{(HF)_2 + HF \to (HF)_3} = +5$ kcal. Dieser Wert ist in recht guter Über-

einstimmung mit den aus den Dampfdichtemessungen berechneten Werten in Tabelle 2, insbesondere unter Berücksichtigung der relativ großen Ungenauigkeiten sowohl der theoretischen Modellberechnungen als auch der Berechnungen aus den Dampfdichtemessungen.

3. Die beim Übergang von $(HF)_2$ nach $(HF)_3$ frei werdende Energie von 5 kcal bleibt in Übereinstimmung mit den Berechnungen aus den Dampfdichten (Tabelle 2) bei weiterer Kettenverlängerung durch Anlagerung von weiteren HF-Molekülen unabhängig von der Kettenlänge als „wiederholbarer Schritt“ angenähert konstant; allenfalls ist ein sehr allmähliches Abklingen mit steigender Kettenlänge zu erwarten, infolge eines übergeordneten sekundären Effektes, der mit der Energieverteilung innerhalb einer Kette zusammenhängt und durch unser elektrostatisches Näherungsmodell nicht erfaßt wird.

4. Wir berechnen die Wärmetönungen $W_{(HF)_n + HF \rightarrow (HF)_{n+1}}$ auf die Energie pro HF—HF-Bindung um und stellen fest (Tabelle 9), daß im Zweiermolekül die HF—HF-Bindung etwas fester ist als im $(HF)_n$-Molekül.

Tabelle 9.

	$(HF)_2$		$(HF)_n$	
	berechnet aus Dampfdichten	berechnet aus elektrostatischem Modell	berechnet aus Dampfdichten	berechnet aus elektrostatischem Modell
Energie pro HF—HF-Bindung in kcal . . .	28 ± 3	19	15 ± 3	12

5. Es ist also — unter Zugrundelegung des elektrostatischen Näherungsmodells — anzunehmen, daß die $(HF)_n$-Übermolekülketten aus antiparallel gelagerten HF-Molekülen aufgebaut sind. Bemerkenswerterweise bekommt man dann bei dem durch Elektronenbeugungsmessungen festgelegten F—F-Abstand von 2·5 bis 2·58 Å den ebenfalls mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessungen ermittelten Kettenwinkel von 135° bis 145°. Wir erhalten somit das folgende Kettenmodell:



6. Der Einfluß der Polarisationsenergie ist wiederum bemerkenswert. Der Polarisationsanteil ist in allen Fällen infolge der Über-

lagerung und teilweisen Kompensation der am F^- angreifenden Felder endotherm im Vergleich zu dem im freien HF, dadurch tritt eine starke Kompensation der durch elektrostatische Anziehung gewonnenen positiven COULOMBschen Energien ein.

D. Schlußbemerkung.

Es liegt nahe, den Kreis der Betrachtungen über die $HF—HF$-Bindung hinaus zu erweitern und ganz allgemein nach der Ursache zu fragen, der zufolge gewisse Bindungen $—XH$ des Wasserstoffes, wie z. B. die Bindungen $—OH$, $—NOH—$, $—NH_2$ usw., besonders starke Neigungen zur Assoziation — zur Bildung einer „Wasserstoffbrücke" — mit ihresgleichen und unter Umständen auch mit andersartigen Bindungen zeigen, während in homologen Reihen, z. B. beim Übergang von $—OH$ zu $—SH$ usw., von $—NH$ zu $—PH$ usw., von FH zu ClH usw. die Assoziationsneigung abklingt.

Ohne auf Feinheiten näher eingehen zu wollen — das wird späteren Betrachtungen vorbehalten bleiben — kann doch schon in großen Zügen folgender Zusammenhang festgestellt werden:

Die Abnahme der Neigung zur Übermolekülbildung von HF nach HJ hat im Sinne unserer Näherungsbetrachtungsweise dieselbe Ursache wie die Abnahme der Bildungswärmen $W_{H+Hal \to HHal}$ bzw. $W_{H^+ + Hal^- \to HHal}$ von HF nach HJ. Diese Bildungswärme setzt sich zusammen aus dem COULOMBschen Beitrag der Anziehung von H^+ und Hal^- und der Polarisationsenergie (vgl. S. 20). Der COULOMBsche Anteil nimmt reziprok mit der ersten, der Polarisationsanteil reziprok mit der vierten Potenz des Abstandes r_{H-Hal} und linear proportional mit der Polarisierbarkeit zu. Dabei ist aber in erster Linie ausschlaggebend der Einfluß des Abstandes $r_{0\,HHal}$, also des Hal^--Radius. Daher kommt es, daß trotz Zunahme der Polarisierbarkeit von HF nach HJ der die Bildungswärme $W_{H^+ + Hal^- \to HHal}$ verkleinernde Einfluß einer Zunahme von r_{Hal^-} von F^- nach J^- überwiegt. Dasselbe gilt nun auch im Sinne unserer Modellvorstellung für die $HHal—HHal$-Bindung, die ja näherungsweise durch das Zusammenwirken elektrostatischer und polarisierender Effekte beschrieben werden kann. Der Einfluß des von F^- nach J^- zunehmenden Ionenradius, also auch damit des im selben Sinne zunehmenden Abstandes $r_{HHal-HHal}$, übertrifft bei weitem den Einfluß der von F^- nach J^- zunehmenden Polarisierbarkeit. Daher nimmt im Gesamteffekt die Bindungsenergie $HHal—HHal$, d. h. die Neigung zur Assoziation von HF nach HJ, ab.

Gleichermaßen erscheint es verständlich, daß die Neigung zur Assoziation von HF und H_2O nach NH_3, desgleichen von H_2O nach H_2S und ebenso von NH_3 nach PH_3 abnimmt, entsprechend einer im selben Sinne erfolgenden Zunahme der Ionenradien von F^- nach N^{3-}, von O^{2-} nach S^{2-}, von N^{3-} nach P^{3-} usw. Im selben Sinne nehmen auch cet. par. die Bildungswärmen $W_{X+nH \rightarrow XH_n}$ entsprechender Verbindungen XH_n in homologen Reihen ab (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 10).

Tabelle 10.

	HF	HCl	HBr	HJ	H_2O	H_2S	NH_3
$r_{X^-} \cdot 10^{+8}$	1·36	1·81	1·95	2·16	1·40	1·84	1·71
$\alpha_{X^-} \cdot 10^{+24}$	1·04	3·66	4·77	7·10	3·88	10·2	10?
$W_{H+X \rightarrow HX}$	148	103	87	71	109	86	82
Assoziierte Tendenz . . .	+++	+	—	—	+++	—	++

+++: starke, ++: mittelstarke, +: schwache, —: keine Assoziationsneigung im mittleren Temperaturgebiet.

Gehen wir somit zur Erklärung des besonderen Assoziationsverhaltens gewisser XH-Bindungen auf ganz einfache, leicht quantitativ erfaßbare Molekülgrößen, wie innermolekularer bzw. intermolekularer Abstand und Polarisierbarkeit, zurück, so erfassen wir damit natürlich vorerst nur die gröbsten Effekte, denen weitere überlagert sind. Auf weitere Zusammenhänge soll aber an anderer Stelle im Rahmen allgemeiner Betrachtungen über die Wasserstoffbindung ausführlicher eingegangen werden.

Anhang.

(Einige Berechnungen.)

I. Wechselwirkungsenergie zweier Dipole μ_{I} und μ_{II} in Parallel- und Antiparallelstellung im Abstand r.

Folgende Einflüsse sind maßgebend:

1. Anziehung der Dipole:

$$U_{(1)\rightarrow\rightarrow} = -\frac{2\,\mu_{\mathrm{I}}\mu_{\mathrm{II}}}{r^3}; \quad U_{(1)\rightleftarrows} = -\frac{\mu_{\mathrm{I}} \cdot \mu_{\mathrm{II}}}{r^3}.$$

2. Energie zur Erzeugung der induzierten Momente p_{I} und p_{II}:

$$U_{(2)_{\mathrm{I}}} = \frac{\alpha_{\mathrm{I}}}{2} f_{\mathrm{II}}^2 = +\frac{p_{\mathrm{I}}^2}{2\,\alpha_{\mathrm{I}}},$$

$$U_{(2)_{\mathrm{II}}} = \frac{\alpha_{\mathrm{II}}}{2} f_{\mathrm{I}}^2 = +\frac{p_{\mathrm{II}}^2}{2\,\alpha_{\mathrm{II}}}.$$

3. Anziehung der induzierten Momente durch den permanenten Dipol:

$$U_{(3)_{\mathrm{I}}\to\to} = -\frac{2\mu_{\mathrm{I}}\cdot p_{\mathrm{II}}}{r^3}; \quad U_{(3)_{\mathrm{I}}\rightleftarrows} = -\frac{\mu_{\mathrm{I}}\cdot p_{\mathrm{II}}}{r^3}.$$

$$U_{(3)_{\mathrm{II}}\to\to} = -\frac{2\mu_{\mathrm{II}}\,p_{\mathrm{I}}}{r^3}; \quad U_{(3)_{\mathrm{II}}\rightleftarrows} = -\frac{\mu_{\mathrm{II}}\,p_{\mathrm{I}}}{r^3}.$$

4. Anziehung der induzierten Dipole untereinander:

$$U_{(4)\to\to} = -2\,\frac{p_{\mathrm{I}}\cdot p_{\mathrm{II}}}{r^3}; \quad U_{(4)\rightleftarrows} = -\frac{p_{\mathrm{I}}\cdot p_{\mathrm{II}}}{r^3}.$$

5. Dispersionseffekt:

$$U_{(5)} = -\frac{C}{r^6}.$$

$$C = \frac{3}{2}\,\frac{\alpha_{\mathrm{I}}\cdot\alpha_{\mathrm{II}}}{1/V_{J_{\mathrm{I}}} + 1/V_{J_{\mathrm{II}}}} \quad \text{bzw.} \quad C = \frac{3}{2}\,\frac{\alpha_{\mathrm{I}}\cdot\alpha_{\mathrm{II}}}{1/V_{J_{0\mathrm{I}}} + 1/V_{J_{0\mathrm{II}}}} \quad \text{(nach London).}$$

$$C = \frac{3}{2}\,\frac{\alpha_{\mathrm{I}}\cdot\alpha_{\mathrm{II}}}{\dfrac{\alpha_{\mathrm{I}}^{1/2}}{n_{\mathrm{I}}^{1/2}} + \dfrac{\alpha_{\mathrm{II}}^{1/2}}{n_{\mathrm{II}}^{1/2}}} \quad \text{(nach Slater).}$$

V_J ist die Ionisierungsenergie. V_{J_0} ist die Energie, die der in der Dispersionsgleichung auftretenden Hauptfrequenz entspricht. n ist die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale.

6. Bornsches Abstoßungspotential:

$$U_{(6)} = +\frac{B}{r^9}.$$

B ist die Bornsche Abstoßungskonstante.

Gesamtenergie.

Unter Voraussetzung gleichartiger Moleküle folgt für die gesamte Wechselwirkungsenergie:

$$U_{\to\to} = -\frac{2(\mu + p)^2}{r^3} + \frac{p^2}{\alpha} - \frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^9}, \tag{17a}$$

$$U_{\rightleftarrows} = -\frac{(\mu + p)^2}{r^3} + \frac{p^2}{\alpha} - \frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^9}. \tag{17b}$$

Da $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{r=r_0} = 0$[1], so folgt:

$$\left(\frac{B}{r^9}\right)_{\to\to} = \frac{2}{3}\,\frac{(\mu + p)^2}{r^3} + \frac{2}{3}\,\frac{C}{r^6} \quad \text{und} \quad \left(\frac{B}{r^9}\right)_{\rightleftarrows} = \frac{1}{3}\,\frac{(\mu + p)^2}{r^3} + \frac{2}{3}\,\frac{C}{r^6},$$

$$p_{\to\to} = \frac{4\mu\alpha}{2r^3 - 4\alpha}; \quad p_{\rightleftarrows} = \frac{\mu\cdot\alpha}{r^3 - \alpha},$$

und schließlich daher:

$$U_{\to\to} = -\frac{4}{3}\,\mu^2\,\frac{(r^3 - \alpha)}{(r^3 - 2\alpha)^2} - \frac{1}{3}\,\frac{C}{r^6}, \tag{18a}$$

$$U_{\rightleftarrows} = -\frac{1}{3}\,\mu^2\,\frac{(2r^3 - 3\alpha)}{(r^3 - \alpha)^2} - \frac{1}{3}\,\frac{C}{r^6}. \tag{18b}$$

---

[1]) r_0 = Gleichgewichtsabstand.

Ist der Abstand der Dipole r_0 vergleichbar mit dem Abstand der Ladungsschwerpunkte $r_{e^+-e^-}$, so gelten die Formeln (18a) und (18b) nicht mehr genau, sondern es muß das Potential $U = \sum_i \frac{e_i^2}{r_i}$ aller Ladungen einzeln berechnet werden. Für $r_0 = 2 r_{e^+-e^-}$ ist der Fehler, falls man nach (18a) und (18b) rechnen würde, 33%, aber schon wenn $r_0 = 5 r_{e^+-e^-}$, ist der Fehler nur noch 4%.

II. Die Bindungsenergie zwischen *H* und *F* in *HF* auf Grund eines elektrostatischen Modells [1]).

HF wird aus H^+ und F^- aufgebaut gedacht: $r_{F^-} = 1{\cdot}33$ Å, $r_{0\,H-F} = 0{\cdot}92$ Å, $\alpha_{F^-} = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{F^-\,\mathrm{eff.}} = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-24}$. Bei Annäherung von H^+ an F^- soll sich α beim Abstand r_{F^-} quasi sprunghaft von α_{F^-} auf $\alpha_{F^-\,\mathrm{eff.}}$ ändern [2]). Die gesamte Wechselwirkungsenergie setzt sich aus folgenden Beträgen zusammen:

1. Coulombsche Anziehung: $-\frac{e^2}{r_{H-F}}$.
2. Abstoßungspotential: $+\frac{B}{r_{HF}^5}$.
3. Polarisationsanteil:

a) Polarisationsenergie bei Annäherung von H^+ von ∞ auf r_{F^-}:

$$\int_\infty^{r_{F^-}} \alpha \cdot f\, df = 2 e^2 \alpha_{F^-} \int_\infty^{r_{F^-}} \frac{dr}{r^5},$$

da $f = \frac{e}{r^2}$ also $df = -\frac{2e^2}{r^3}\, dr$ ist.

b) Polarisationsenergie bei Annäherung von H^+ von r_{F^-} auf den Gleichgewichtsabstand $r_{0\,H-F} = 0{\cdot}92$ Å:

$$\int_{r_{F^-}}^{r_{0\,H-F}} \alpha_{\mathrm{eff.}} f\, df = 2 e^2 \alpha_{\mathrm{eff.}} \int_{r_{F^-}}^{r_{0\,HF}} \frac{dr}{r^5}.$$

$$U = -W_{H^+ + F^- \rightarrow HHal} = -\frac{e^2}{r_{0\,HF}} + \frac{B}{r_{0\,HF}^5} + 2 e^2 \alpha_{F^-} \int_\infty^{r_{F^-}} \frac{dr}{r^5} + 2 e^2 \alpha_{\mathrm{eff.}} \int_{r_{F^-}}^{r_{0\,H-F}} \frac{dr}{r^5}$$

$$= -\frac{e^2}{r_{0\,HF}} + \frac{B}{r_{0\,HF}^5} - \frac{e^2 \alpha_{\mathrm{eff.}}}{2 r_{0\,HF}^4} - \frac{e^2 (\alpha_{F^-} - \alpha_{\mathrm{eff.}})}{2 r_{F^-}^4}.$$

Da im Gleichgewichtszustand $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r = r_{0\,HF}} = 0$ ist, so folgt:

$$\frac{B}{r^5} = \frac{1}{5} \frac{e^2}{r_{0\,HF}} + \frac{4}{5} \frac{\alpha_{\mathrm{eff.}}}{2} \frac{e^2}{r_{0\,HF}^4},$$

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, loc. cit. (siehe S. 17). [2]) Vgl. S. 20, Anm. 1.

also:
$$U = -\frac{4}{5}\frac{e^2}{r_{0\,HF}} - \frac{1}{5}\frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\frac{e^2}{r_{0\,HF}^4} - \frac{e^2(\alpha - \alpha_{\text{eff.}})}{2 r_{F^-}^4}. \tag{19}$$

Wie auf S. 20 ausgeführt wurde, kann man statt der Gleichung (19) auch ebensogut die weniger detaillierte Gleichung:
$$U = -W_{H^+ + F^- \to HF} = -\frac{e^2}{r_{0\,HF}} + \frac{B}{r_{0\,H-F}^n} - \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2 r_{0\,H-F}^4} \tag{20}$$
verwenden, bei der nur mit einer mittleren effektiven Polarisierbarkeit $\alpha_{\text{eff.}} = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-24}$ gerechnet wird. Gleichung (20) stellt mit $n = 7$ eine durchaus befriedigende Annäherung dar (vgl. Tabelle 4, S. 21).

III. Die Bindungsenergien zwischen zwei HF-Molekülen im (HF)-Doppelmolekül vom Standpunkt eines elektrostatischen Modells.

Wir denken uns ein $(HF)_2$-Doppelmolekül durch Zusammenlagerung von zwei H^+ und zwei F^- entstanden.

Für eine beliebige Konstellation der HF-Moleküle zueinander (vgl. Abb. 6) berechnen sich unter Berücksichtigung von Gleichung (20) die einzelnen Energieanteile folgendermaßen:

1. Coulombsche Anziehung: $-\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{34}} - \frac{e^2}{r_{14}} - \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{24}}$.

2. Abstoßungspotential: $\frac{B}{r_{12}^7} + \frac{B}{r_{34}^7}$. Die außerdem noch auftretenden Anteile $\frac{B}{r_{14}^7} + \frac{B}{r_{23}^7}$ sind 10^2 bis 10^3 mal kleiner und daher vernachlässigbar.

c) Die Polarisationsenergien: $-\frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} f_{\text{I}}^2 - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} f_{\text{II}}^2$. f_{I} und f_{II} sind die resultierenden, in F_{I}^- und F_{II}^- angreifenden Felder, erzeugt durch $H^+_{(1)}$, $H^+_{(3)}$ und $F^-_{(4)}$ einerseits bzw. $H^+_{(3)}$, $H^+_{(1)}$ und $F^-_{(2)}$ andererseits.

d) Wechselwirkung der in F_{I}^- und F_{II}^- induzierten Dipole $p_{\text{I}} = \alpha \cdot f_{\text{I}}$ und $p_{\text{II}} = \alpha \cdot f_{\text{II}}$:
$$\frac{p_{\text{I}} \cdot p_{\text{II}}}{r_{24}^3}\left[2 \cos(180 - \varphi'_{\text{I}}) \cos \varphi'_{\text{II}} - \sin(180 - \varphi'_{\text{I}}) \sin \varphi'_{\text{II}}\right]$$
(über φ' vgl. S. 25).

Insgesamt ist also der Energiegewinn beim Zusammenführen von $2H^+$ und $2F^-$ auf die Gleichgewichtsabstände
$$\left.\begin{aligned} -W_{2H^+ + 2F^- \to (HF)_2} = U = -e^2\left[\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{24}}\right] \\ + \frac{B}{r_{12}^7} + \frac{B}{r_{34}^7} - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left[f_{\text{I}}^2 + f_{\text{II}}^2\right] - \frac{p_{\text{I}} \cdot p_{\text{II}}}{r_{24}^3} \\ \left[2 \cos(180 - \varphi'_{\text{I}}) \cos \varphi'_{\text{II}} - \sin(180 - \varphi'_{\text{I}}) \sin \varphi'_{\text{II}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Der Energiegewinn $U_{2HF \to (HF)_2}$ beim Zusammenführen von zwei (HF)-Molekülen auf den Gleichgewichtsabstand ist dann nach Gleichung (20), (21) und (11) unter Berücksichtigung von Abb. 6:

$$\left.\begin{aligned} -(W_{2H^+ + 2F^- \to (HF)_2} &- 2W_{H^+ + F^- \to HF}) \\ &= U_{2HF \to (HF)_2} = -e^2\left[\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{24}}\right] \\ &- \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\text{I}}^2 - \frac{e^2}{r_{12}^4}\right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2}\left(f_{\text{II}}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^4}\right) - \frac{p_{\text{I}} p_{\text{II}}}{r_{24}^3} \\ &[2\cos(180 - \varphi_{\text{I}}')\cos\varphi_{\text{II}}' - \sin(180 - \varphi_{\text{I}}')\sin\varphi_{\text{II}}'] \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Die Felder f_{I} und f_{II} müssen für die jeweilige Konfiguration gesondert berechnet werden. So bekommt man beispielsweise für den Fall einer Parallel- bzw. Antiparallelorientierung (vgl. Tabelle 6, S. 26) folgende Beziehungen.

Parallelorientierung: $\overset{1}{H^+}\!\longrightarrow\!\overset{2}{F^-} \cdots\cdots \overset{3}{H^+}\!\longrightarrow\!\overset{4}{F^-}$

$$f_{\text{I}} = \frac{e}{r_{12}^2} + \frac{e}{r_{24}^2} - \frac{e}{r_{23}^2} \quad \text{und} \quad f_{\text{II}} = \frac{e}{r_{34}^2} + \frac{e}{r_{14}^2} - \frac{e}{r_{24}^2}.$$

Daher ist:

$$\left.\begin{aligned} -W_{2HF \to (HF)_2} = U_{2HF \to (HF)_2} &= -e^2\left(\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{2}{r_{24}}\right) \\ &- \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2}\left[\left(\frac{1}{r_{12}^2} + \frac{1}{r_{24}^2} - \frac{1}{r_{23}^2}\right)^2 - \frac{1}{r_{12}^4}\right] \\ &- \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2}\left[\left(\frac{1}{r_{34}^2} + \frac{1}{r_{14}^2} - \frac{1}{r_{24}^2}\right)^2 - \frac{1}{r_{34}^4}\right] \\ &- \frac{2\alpha_{\text{eff.}}^2 e^2}{r_{24}^3}\left[\frac{1}{r_{12}^2} + \frac{1}{r_{24}^2} - \frac{1}{r_{23}^2}\right]\left[\frac{1}{r_{34}^2} + \frac{1}{r_{14}^2} - \frac{1}{r_{24}^2}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Antiparallellagerung:

$f_{\text{I}(1)}$, $f_{\text{I}(3)}$ und $f_{\text{I}(4)}$ sind die von (1), (2) und (3) in I wirksamen Felder. $f_{\text{I}(1)(3)}$ ist das resultierende von (1) und (3) erzeugte Feld von $f_{\text{I}(1)}$ und $f_{\text{I}(3)}$. Unter Beachtung von Abb. 9 ist:

$$\begin{aligned} f_{\text{I}} = f_{\text{II}} &= \left[\frac{e^2}{r_{24}^4} + \frac{e^2}{r_{12}^4 r_{23}^4}(r_{23}^4 + r_{12}^4) + 2\frac{e^2}{r_{24}^2 \cdot r_{12}^2}\cos\beta\right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{e^2}{r_{24}} + \frac{e^2}{r_{34}^4 r_{14}^4}(r_{14}^4 + r_{34}^4) + 2\frac{e^2}{r_{24}^2 \cdot r_{34}^2}\cos\beta\right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß $r_{12}^4 \ll r_{23}^4$ ist, und daß

$$\beta = [(180^\circ - \varphi_{\text{I}}) + \beta'] \approx (180^\circ - \varphi_{\text{I}}),$$

Abb. 9[1]).

[1]) In Abb. 9 ist statt f $\mathfrak{E}$ gesetzt worden.

so erhält man:

$$f_{\mathrm{I}} = e\left[\frac{1}{r_{24}^4} + \frac{1}{r_{12}^4} + \frac{1}{r_{23}^4} - \frac{2}{r_{23}\cdot r_{24}^2\cdot r_{12}}\right]^{1/2}$$

$$= f_{\mathrm{II}} = e\left[\frac{1}{r_{24}^4} + \frac{1}{r_{34}^4} + \frac{1}{r_{14}^4} - \frac{2}{r_{14} r_{24}^2 r_{34}}\right]^{1/2}.$$

$$\left.\begin{aligned} U_{2\,HF \to (HF)_2} = -\,e^2\left[\frac{2}{r_{\substack{23\\14}}} - \frac{2}{r_{\substack{24\\13}}} + \alpha\left(\frac{1}{r_{\substack{24\\13}}^4} + \frac{1}{r_{\substack{23\\14}}^4} - \frac{2}{r_{\substack{24\\13}}^2\cdot r_{\substack{23\\14}}\cdot r_{\substack{12\\34}}}\right)\right] \\ + \frac{\alpha^2 e^2}{r_{\substack{12\\34}}^4\cdot r_{\substack{24\\13}}^3}\left[3\left(\frac{r_{\substack{12\\34}}}{r_{\substack{23\\14}}}\right)^2 - 1\right]. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Würzburg, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Zwischenmolekulare Kräfte und Diamagnetismus organischer Moleküle.

Von

Friedrich v. Rautenfeld und **Erwin Steurer.**

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 8. 41.)

Magnetische Messungen an flüssigen Mischungen von Alkoholen, Ketonen, Äthern und Säuren mit polaren und unpolaren Flüssigkeiten zeigen, daß zwischenmolekulare Kräfte die Suszeptibilität der Alkohol-, Keton- und Säure-Einfachmoleküle erhöhen oder erniedrigen. Daraus ergeben sich Schlüsse auf die Wirkungsweise dieser Kräfte.

1. Einleitung.

Der Diamagnetismus eines Stoffes ist abhängig von der Zahl und dem Energiezustand der in den Atomen oder Molekülen des Stoffes vorhandenen Elektronen. Jede Änderung im Energie- und Verteilungszustand der Elektronen durch innermolekulare oder zwischenmolekulare Kräfte führt daher zu Änderungen im magnetischen Verhalten der Atome und Moleküle. Experimentell ließen sich starke Änderungen durch innermolekulare Kräfte nachweisen an Stoffen mit Doppel- und Dreifach-Kohlenstoffbindungen, mit Kohlenstoff-Halogenbindungen, mit aromatischen Bindungen und mit anderen leicht polarisierbaren Atomgruppen[1]. Auch zwischenmolekulare Kräfte sollten zu Änderungen im Elektronenzustand der Moleküle und damit zu einer Änderung der Suszeptibilität führen. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Größe dieser Beeinflussung infolge der Kleinheit der zwischenmolekularen Kräfte (ZMK) geringer und daher experimentell schwer faßbar ist. Die bei bisherigen Untersuchungen gefundene Beeinflussung des Diamagnetismus organischer Moleküle durch ZMK, die z. B. bei Gemischen diamagnetischer Flüssigkeiten erkennbar wird an der Erhöhung oder Erniedrigung der gemessenen Suszeptibilität gegenüber der additiv aus den Komponenten errechneten, lag daher im allgemeinen nur wenig außerhalb der Meßfehler.

[1]) Die Berechnung der Molekularsuszeptibilität eines organischen Stoffes nach Pascal berücksichtigt daher außer den Atominkrementen noch spezielle konstitutive Zusatzglieder. — Durch normale Hauptvalenzbindungen wird der nach der Quantenmechanik berechnete Diamagnetismus der freien Atome herabgesetzt. Siehe F. W. Gray und J. H. Cruickshank, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1941.

Tabelle 1.
Diamagnetische Messungen am Stoffpaar Aceton—Chloroform.

Nr.	Prozentuale Abweichung	Meßfehler in %	Meßmethode	Folgerungen der Autoren	Autoren
1	merkliche Abweichung	—	?	Die Suszeptibilität binärer Gemische ist meist keine additive Größe.	N. TRIFONOW, Ann. Inst. Anal. Physico Chem. Leningrad 3 (1926) 434; Chem. Zbl. **1927**, I, 2635.
2	paramagnetisch	sehr groß	Zylindermethode nach GOUY.		V. C. G. TREW und J. F. SPENCER, Proc. Roy. Soc. (A) **131** (1931) 204.
3	∾ 5	—	Zylindermethode nach GOUY.		J. F. SPENCER und V. C. G. TREW, Nature **129** (1932) 95.
4	4	—	Zylindermethode nach GOUY.	Kleine Abweichungen von der Additivität bei den meisten Mischungen von organisch. Flüssigkeiten.	J. F. SPENCER und V. C. G. TREW, Nature **138** (1936) 974.
5	3	$^1/_2$	Steighöhenmethode nach QUINCKE.	Molekülassoziation in Flüssigkeiten kann das diamagnetische Verhalten schwach beeinflussen.	S. P. RANGANADHAM, Nature **127** (1931) 975.
6	∾ 2	—	Steighöhenmethode nach QUINCKE und WEISSsche Bifilarwaage.	Im wesentlichen keine Änderung der Suszeptibilität beim Mischen organischer Substanzen.	H. BUCHNER, Nature **128** (1931) 301; Z. f. Phys. **72** (1931) 344.
7	0	$^1/_2$	CURIE-CHÉNEVEAU-Waage.		S. RAMACHANDRA RAO und G. SIVARAMAKRISHNAN, Nature **127** (1931) 975.
8	0	$^1/_2$ (?)	Steighöhenmethode nach QUINCKE.	Bei organischen Flüssigkeitsgemischen tritt keine Abweichung vom additiven Gesetz auf, solange keine Änderung der chemischen Bindung eines C-Atoms erfolgt.	S. RAMACHANDRA RAO und P. S. VARADACHARI, Proc. Indian Acad. Sci. **1** (A) 77 (1934); Chem. Zbl. **1935**, I, 2799.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Prozentuale Abweichung	Meßfehler in %	Meßmethode	Folgerungen der Autoren	Autoren
9	3—4		Curie-Chéneveau-Waage.	Geringe, aber deutlich ausgeprägte Abweichungen bei binären Gemischen diamagnetischer Substanzen.	J. Farquharson, Nature **129** (1932) 25.
10	0	1 (?)			B. Cabrera und A. Madinaveitia, An. Soc. Española Fisica Quím. **30** (1932) 528; Chem. Zbl. **1932**, II, 2433.
11	3	± 1	Zylindermethode nach Sibaiya und Venkataramiah.	Aus der Maximalabweichung von 3% bei äquimolekularer Zusammensetzung wird auf das Vorliegen einer Verbindung geschlossen.	L. Sibaiya und H. S. Venkataramiah, Current Sci. **1** (1932) 12; Chem. Zbl. **1933**, I, 912.
12	3	1	Zylindermethode nach Sibaiya und Venkataramiah.	Die Abweichungen der Mischungen Aceton—Chloroform bis zu maximal 3% müssen anders als durch die elektrische Dipolnatur der beiden Partner erklärt werden.	C. Salceanu und D. Gheorghiu, Bull. Soc. roum. Phys. **36** 77; Chem. Zbl. **1936**, I, 4285.
13	2·5—3	1/2	Steighöhenmethode nach Quincke.	Moleküle mit starken zwischenmolekularen Kräften beeinflussen ihr diamagnetisches Verhalten.	F. v. Rautenfeld u. E. Steurer, vorliegende Arbeit.

In Tabelle 1 sind als Beispiel die Ergebnisse magnetischer Messungen am Stoffpaar Aceton—Chloroform wiedergegeben, die eine Beurteilung gestatten, mit welcher Sicherheit sich aus solchen Messungen Schlüsse auf die Wirksamkeit von ZMK ziehen lassen. Die besonders große Zahl von Untersuchungen an Aceton—Chloroform wurde veranlaßt durch einen von Trew und Spencer gefundenen scheinbaren Paramagnetismus dieses Systems (Tabelle 1, Nr. 2), dessen Auffindung aber, wie diese Autoren später auch selbst feststellten,

auf einem Meßfehler beruhte. Man ersieht aus Tabelle 1, daß die Abweichung von der berechneten Mischungssuszeptibilität bei Aceton—Chloroform von einer größeren Anzahl von Autoren zu etwa 3% angegeben wird (Nr. 4, 5, 6, 9, 11 bis 13), während andere Autoren (Nr. 7, 8, 10) bei scheinbar gleicher Meßgenauigkeit ($^1/_2$ bis 1%) eine strenge Additivität im magnetischen Verhalten finden und daraus im Zusammenhang mit Messungen an anderen Gemischen schließen, daß der Diamagnetismus durch ZMK nicht verändert wird. Es läßt sich schwer beurteilen, worauf die Unterschiede der Meßergebnisse zurückzuführen sind (wenn man absieht von den stark abweichenden Ergebnissen von Spencer und Trew (Nr. 2 und 3)); uns scheint jedoch, nach Berücksichtigung der eigenen Messungen, in der Tat eine Erhöhung des Diamagnetismus um etwa 3% vorzuliegen.

Das Beispiel zeigt deutlich, wie verhältnismäßig unempfindlich die Suszeptibilität gegenüber den ZMK ist. Die Untersuchung des Zusammenhanges von ZMK und Suszeptibilität ist daher nur aussichtsreich bei Systemen mit großen ZMK; hier ist sie wertvoll zur Beantwortung der Frage, ob und inwieweit Bindungskräfte eine Rolle spielen, welche den Elektronenzustand der Moleküle verändern, wie z. B. Induktionskräfte oder Effekte, die nicht durch eine Dipolwirkung allein bedingt sind, wie es z. B. bei der sogenannten „Wasserstoffbindung" zu sein scheint.

Zur Klärung dieser Fragen wurden Messungen vorgenommen an einfachen flüssigen Mischungen besonders der Alkohole, Ketone und Säuren mit Hexan, Benzol, Dioxan, Chloroform und Wasser, wobei insbesondere bei den Alkoholen und Säuren aus Messungen z. B. der Dichte, Mischungswärme, Gefrierpunktserniedrigung und Orientierungspolarisation die Wirksamkeit starker ZMK bekannt war[1]).

2. Meßmethode.

Zur Messung wurde die Quinckesche Steighöhenmethode verwendet. Als Bezugsstoff zur Errechnung der Suszeptibilität diente

[1]) Da man bei den bisherigen magnetischen Messungen vielfach die absolute Größe des Dipolmomentes als maßgeblich für die Stärke der Wechselwirkung erachtete, wurden oft Stoffe mit großem Dipolmoment untersucht in der Hoffnung, bei solchen Stoffen besonders ausgeprägte Änderungen des Diamagnetismus zu erhalten. Es sei vermerkt, daß das Vorhandensein eines großen Dipolmomentes allein noch keinen eindeutigen Schluß auf die Energieverhältnisse in der Flüssigkeit zuläßt. Vgl. Zusammenfassendes bei G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart: Enke 1937.

Leitfähigkeitswasser, dessen Grammsuszeptibilität bei 20° C zu $\chi_g = -0{\cdot}720 \cdot 10^{-6}$ angenommen wird[1]). Als indifferentes Gas über der Flüssigkeit wurde sauerstoffreier Stickstoff benutzt, dessen Grammsuszeptibilität vernachlässigt werden kann. Die Erniedrigung der Steighöhe in der 1·49 mm weiten Kapillare — das ganze Meßgefäß war aus Jenaer Geräteglas hergestellt — ergab sich für Wasser bei 20° in einem Magnetfeld von maximal etwa 15000 Gauß zu 0·824 mm; sie wurde im Fernrohr mit Okularskala bei 25facher Vergrößerung auf $^1/_{250}$ mm genau beobachtet. Die Kapillare war von einem Wassermantel umgeben, der in Verbindung mit einem Höppler-Thermostaten die Meßtemperatur (20°) genau einzustellen gestattete. Der Magnet[2]) besaß Wasserkühlung der Polschuhe und wurde stets nur für wenige Sekunden mit 5 A bei 1 mm Wicklungsdrahtstärke belastet; dabei blieb die Temperatur des Kühlwassers und der Spulenabdeckung konstant. Der Abstand der Polschuhe konnte durch zwei vor bzw. hinter der Kapillare eingesetzte Messingklötze festgelegt werden und war bei Neueinstellung des Polabstandes genau reproduzierbar. Der Flüssigkeitsmeniskus wurde stets so eingestellt, daß sich beim Einschalten des Feldes die größte Verschiebung ergab; er stand dabei ohne Feld etwa um ein Drittel der Gesamtverschiebung über der Feldmitte und mit Feld etwa um zwei Drittel darunter, dabei natürlich stets im homogenen Feldgebiet.

Der wahrscheinliche Meßfehler betrug etwa $^1/_2$% der Steighöhenänderung. — Die Nachreinigung der reinsten von Merck und Schering bezogenen Flüssigkeiten geschah, soweit notwendig, nach den üblichen Methoden.

3. Ergebnisse.

In Tabelle 2 sind die Grammsuszeptibilitäten der verwendeten reinen Flüssigkeiten zusammengestellt. Tabelle 3 enthält die maximalen Abweichungen $\Delta\chi_{\max}$ der gemessenen Grammsuszeptibilitäten der Mischungen von den nach der Mischungsregel Gleichung (1) errechneten idealen Werten $\chi_{g_{12}}$[3]).

$$(m_1 + m_2)\,\chi_{g_{12}} = m_1 \chi_{g_1} + m_2 \chi_{g_2}. \qquad (1)$$

[1]) W. Klemm, Magnetochemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. S. 46. [2]) Hergestellt von Mechanikermeister Kügl in Würzburg. [3]) Sollen Abweichungen von der Volumensuszeptibilität χ_v angegeben werden, so wird die Auswertung der entsprechenden Mischungsregel erheblich komplizierter, da außer den Dichten der Ausgangsstoffe noch die Dichte der Mischung zu berücksichtigen ist, die sich insbesondere bei den Mischungen mit den Alkoholen nicht additiv aus den Einzelkomponenten zusammensetzt.

In der Gleichung bedeuten m_1 und m_2 die Gewichtsteile der Komponenten und χ_{g_1} und χ_{g_2} die zugehörigen Grammsuszeptibilitäten. In den Abb. 1 bis 3 ist der Gesamtverlauf des Diamagnetismus für die vermessenen Stoffpaare dargestellt, wobei in zwei Fällen — bei Methylacetat—Dioxan und Essigsäure—Dioxan (Abb. 2) — als Beispiel zur Beurteilung der Meßgenauigkeit die einzelnen Meßpunkte eingezeichnet sind. Die in den Abbildungen eingezeichneten Geraden geben die idealen, nach der Mischungsregel Gleichung (1) berechenbaren Suszeptibilitätswerte der Mischungen wieder.

Tabelle 2.
Grammsuszeptibilität χ_g der verwendeten reinen Stoffe bei 20° C.

Stoff	$-\chi_g \cdot 10^6$	Stoff	$-\chi_g \cdot 10^6$
Methanol.....	0·664	Methylacetat ..	0·576
Äthanol......	0·734	Äthylacetat ...	0·611
n-Propanol ..	0·755	*n*-Propylacetat.	0·642
Aceton.......	0·569	*n*-Hexan	0·856 (839)
Diäthyläther .	0·758	Benzol	0·699
Ameisensäure .	0·428	Dioxan	0·595
Essigsäure....	0·534	Chloroform....	0·493

1. Alkohole: In sämtlichen Alkoholmischungen mit Hexan (Abb. 2 und 3), Benzol (Abb. 1) und Wasser (Abb. 1) ist die gemessene diamagnetische Suszeptibilität ihrem Absolutwert nach größer als die nach der Gleichung (1) errechnete, und zwar liegt die größte Abweichung bei den Mischungen von Alkohol—Benzol und Alkohol—Hexan zwischen 10 und 30 Gew.-% Alkohol (Tabelle 3, Nr. 1, 2, 4, 5, 9), dagegen ist die Abweichung bei Alkohol—Wasser-Mischungen mehr über ein größeres Konzentrationsgebiet des Alkohols (20 bis 70%) (Tabelle 3, Nr. 3, 8) verteilt. Da in diesen Konzentrationsgebieten, wie aus anderen Messungen bekannt ist[1]), der Zerfall der Übermoleküle niederer Zähligkeit merklich wird, so kann die Zunahme des Diamagnetismus der Dissoziation der Alkoholübermoleküle zugeschrieben werden.

Damit wäre gezeigt, daß bei der Assoziation der Alkoholmoleküle unter sich und mit Wasser ein Wechselwirkungsmechanismus besonderer Art wirksam ist, demzufolge eine stärkere, auf den Dia-

[1]) Siehe K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237 und weitere Arbeiten von K. L. Wolf und Schülern in der Z. physik. Chem. (B); außerdem neuestens J. Kreuzer und R. Mecke, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 309.

magnetismus sich auswirkende Energieveränderung der Bindungselektronen stattfindet, als es bei reiner Dipolanziehung zu erwarten ist.

Tabelle 3. Maximale Abweichung $\Delta\chi_{max}$ der experimentellen Suszeptibilität flüssiger Mischungen von der theoretischen Mischungssuszeptibilität[1]).

Nr.	Stoffpaar	$-\Delta\chi_{max} \cdot 10^9$	Konzentrationsbereich für $\Delta\chi_{max}$ in Gewichtsproz. der 1. Flüssigkeit
1	Methanol—Hexan	10	60[2])
2	Methanol—Benzol	6	20—40
3	Methanol—Wasser	4	30—70
4	Äthanol—Hexan	9	15—35
5	Äthanol—Benzol	6	15—25
6	Äthanol—Dioxan	< 2[1])	—
7	Äthanol—Chloroform	< 2	—
8	Äthanol—Wasser	7	20—60
9	*n*-Propanol—Hexan	8	10—20
10	Aceton—Hexan	4	15—30
11	Aceton—Benzol	< 2	—
12	Aceton—Chloroform	11	30—60
13	Aceton—Wasser	9	50—80
14	Diäthyläther—Hexan	< 2	—
15	Diäthyläther—Chloroform	< 2	—
16	Ameisensäure—Dioxan	−6	~ 20—80
17	Ameisensäure—Wasser	−10	60—80
18	Essigsäure—Hexan	< 2	—
19	Essigsäure—Benzol	< 2	—
20	Essigsäure—Dioxan	−8	50—75
21	Essigsäure—Wasser	−12	50—80
22	Methylacetat—Dioxan	< 2	—
23	Benzol—Hexan	< 2	—
24	Dioxan—Hexan	< 2	—
25	Chloroform—Hexan	< 2	—

2. Ketone und Äther: Erwartungsgemäß zeigen Aceton und Diäthyläther bei Mischung mit Hexan und Benzol keine merkliche Abweichung von den berechneten Werten (Tabelle 3, Nr. 10, 11, 14). Aceton und Äther bilden nur wenige oder nur locker gebundene Über-

[1]) Der Meßfehler beträgt überall $2—3 \cdot 10^{-9}$. [2]) Eine Abweichung unterhalb 60% ist infolge der Mischungslücke nicht faßbar.

moleküle, deren Zerfall magnetisch nicht feststellbar ist[1]). Im Gegensatz hierzu zeigt die Mischung Aceton—Chloroform (Tabelle 3, Nr. 12; Abb. 1) eine große Abweichung. Da Chloroform selbst keinen Beitrag zu den abweichenden Werten liefert, wie aus den kleinen $\Delta\chi$-Werten bei Chloroform—Hexan hervorgeht (Tabelle 3, Nr. 25), ist die beobachtete Erhöhung des Absolutwertes des Diamagnetismus ausschließlich auf die Wechselwirkung zwischen ungleichen Molekülen beider Partner zurückzuführen[2]). Hier treten offenbar Molekülverbindungen des Ketons mit Chloroform mit einem vorläufig noch nicht übersehbaren Bindungsmechanismus (mit ebenfalls stärkerer Beeinflussung der Elektronensymmetrie) auf.

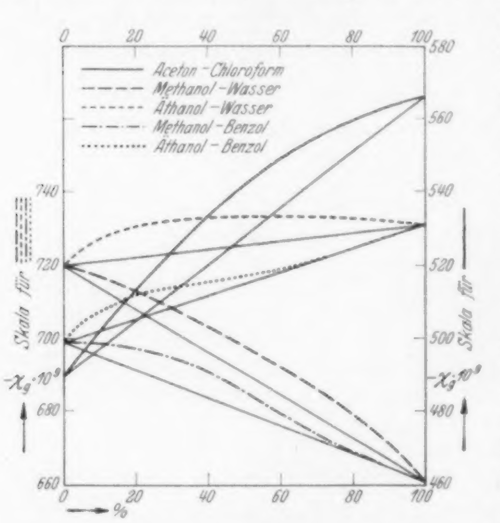
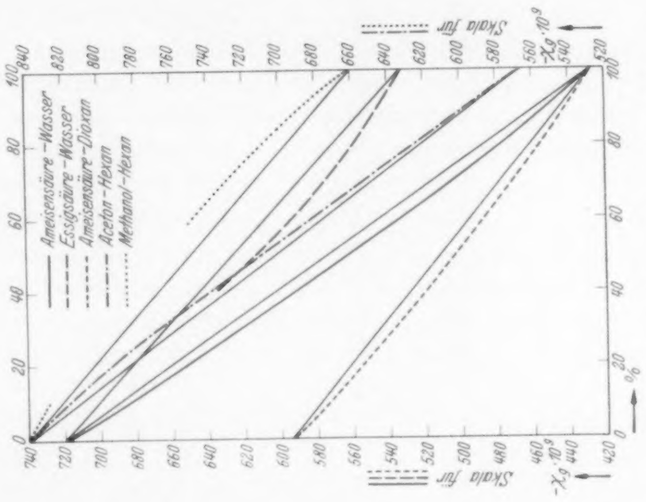


Abb. 1. Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit von der Mischungskonzentration (in Gewichtsprozent der ersten Flüssigkeit) für Aceton—Chloroform (χ_g-Skala rechts), Methanol—Wasser, Äthanol—Wasser, Methanol—Benzol und Äthanol—Benzol (χ_g-Skala links).

3. Säuren: Bei den verwendeten organischen Säuren findet sich in Mischungen mit Hexan und Benzol ideales Verhalten (Tabelle 3, Nr. 18, 19), dagegen mit Dioxan und Wasser im Gegensatz zu dem Verhalten der Alkohole eine erhebliche Verkleinerung des Absolutwertes der Suszeptibilität gegenüber den idealen Werten (Tabelle 3, Nr. 16, 17, 20, 21; Abb. 2 und 3). Diese starke Verkleinerung wird bedingt durch den Zerfall der Säuredoppelmoleküle, der nach kryoskopischen Messungen nur in Dioxan und Wasser eintritt, während in Hexan und Benzol, wo man magnetisch ideales Verhalten findet, noch bis zu so geringen Säurekonzentrationen, bis zu denen Suszeptibilitäts-

[1]) Dagegen feststellbar im Falle Aceton absorptionsspektroskopisch und durch Molekularpolarisationsmessungen. G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 586; **59** (1926) 2617; **60** (1927) 1406; K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39.

[2]) Spektroskopisch ist nur eine geringe Beeinflußbarkeit der CO-Absorptionsbande durch Chloroform feststellbar. G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1330.



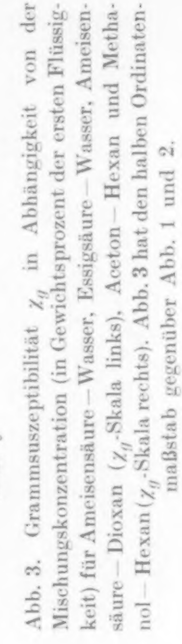


Abb. 3. Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit von der Mischungskonzentration (in Gewichtsprozent der ersten Flüssigkeit) für Ameisensäure—Wasser, Essigsäure—Wasser, Ameisensäure—Dioxan (χ_g-Skala links), Aceton—Hexan und Methanol—Hexan (χ_g-Skala rechts). Abb. 3 hat den halben Ordinatenmaßstab gegenüber Abb. 1 und 2.

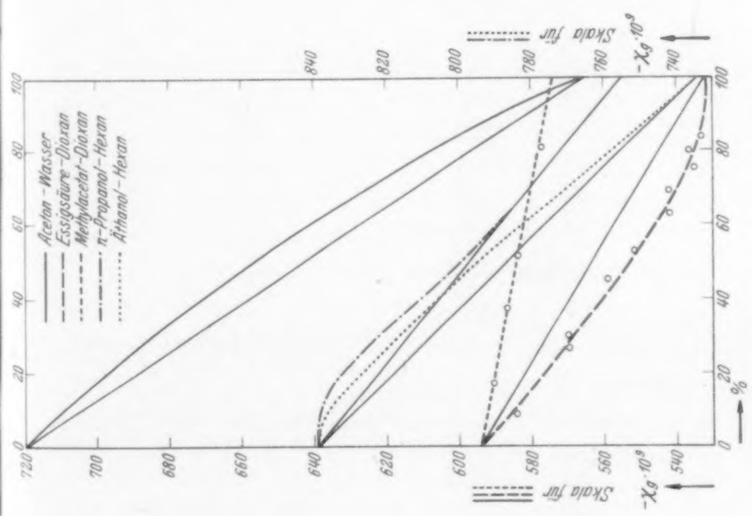


Abb. 2. Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit von der Mischungskonzentration (in Gewichtsprozent der ersten Flüssigkeit) für Aceton—Wasser, Essigsäure—Dioxan, Methylacetat—Dioxan (χ_g-Skala links), Propanol—Hexan und Äthanol—Hexan (χ_g-Skala rechts).

messungen mit genügender Genauigkeit noch möglich sind, Doppelmoleküle vorliegen[1]). Ester der Säuren, wie z. B. Methylacetat, die keine Doppelmoleküle bilden, zeigen auch bei Mischung mit Dioxan ideales Verhalten (Tabelle 3, Nr. 22). Die Verkleinerung des Absolutwertes des Diamagnetismus beim Zerfall der Essigsäureassoziate kommt auch zum Ausdruck in dem großen Unterschied zwischen dem aus den Estern (Methyl-, Äthyl- und Propylacetat, Tabelle 2) berechneten Essigsäurewert $\chi_{g_{\text{ber.}}} = -0{,}509 \cdot 10^{-6}$ [2]) und dem an der flüssigen Essigsäure gemessenen $\chi_{g_{\text{gem.}}} = -0{,}534 \cdot 10^{-6}$ [3]); eine ähnliche Beobachtung an Ameisensäure wurde von RAO und SRIRAMAN[4]) gemacht, die fanden, daß die Suszeptibilität der Säure stärker negativ ist als die des Formiations. Die stärkere Erniedrigung des Absolutwertes der Suszeptibilität bei den Säure—Wasser-Mischungen gegenüber den Säure—Dioxan-Mischungen beruht wahrscheinlich auf starker Hydratbildung.

4. Schlußwort.

Die magnetische Untersuchung flüssiger Mischungen hat gezeigt, daß nicht nur Hauptvalenzkräfte, sondern auch zwischenmolekulare Kräfte den Diamagnetismus der Moleküle verändern können. Die Abweichung vom idealen Verhalten ist merklich bei Stoffen mit großen ZMK wie bei den Alkoholen, Säuren und Molekülverbindungen der Ketone, z. B. mit Chloroform, dagegen sehr klein oder Null bei kleinen ZMK wie bei den Äthern und den Grenzkohlenwasserstoffen. Der besondere Vorteil von Suszeptibilitätsmessungen scheint uns nach den bisher vorliegenden Ergebnissen der zu sein, daß immer dann, wenn Suszeptibilitätsänderungen bei Assoziation festgestellt werden, unter allen Umständen auch auf stärkere Veränderungen im Elektronenverteilungszustand der für die Assoziation maßgebenden Bindungen geschlossen werden muß, was für alle Betrachtungen über die Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte von Bedeutung ist.

Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Bereitstellung von Mitteln und für wertvolle Ratschläge.

[1]) Vgl. J. MEISENHEIMER und O. DORNER, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 299. [2]) D. B. WOODBRIDGE, Physic. Rev. **48** (1935) 679. [3]) In der flüssigen Essigsäure ist die Essigsäure vollständig assoziiert, daher muß der berechnete Wert kleiner sein als der gemessene Wert. [4]) S. RAMACHANDRA RAO und S. SRIRAMAN, J. Annamalai Univ. **7** (1938) 187.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Abt. für Physik. Chemie.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 132: Stickstoffkörper XXI: Beiträge zur Frage nach der Struktur des Acetamids und seiner Verbindungen.

Von

L. Kahovec und K. Knollmüller.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren des Acetamids in seinen Molekülverbindungen mit verschiedenen Salzen, des Acetamidhydrochlorids, des *Na*- und *Hg*-Acetamids sowie des *Pb*-Formamids mitgeteilt und — soweit möglich — zu Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen herangezogen.

Die vorliegende Arbeit soll einen weiteren Beitrag[1]) zur Frage nach der Struktur der Säureamide am Beispiel des Acetamids liefern. Über Acetamid (bzw. dessen Derivate) liegen bereits mehrere RAMAN-Untersuchungen vor, von welchen nur die von REITZ und WAGNER[2]) und KOHLRAUSCH und SEKA[3]) genannt seien.

REITZ und WAGNER haben den spektralen Übergang: geschmolzenes Acetamid → kristallisiertes Acetamid studiert sowie an der wässerigen und alkoholischen Lösung[4]) des Acetamids beobachtet. Sie schlugen als Arbeitshypothese vor: Es gibt a) nichtassoziierte Moleküle, deren Struktur mehr nach der Amidform I verschoben ist ($C:O$-Frequenz 1675, NH-Frequenz 3342) und b) assoziierte Moleküle mit einer mehr nach der Zwitterionenform II verschobenen Struktur ($C:N$-Frequenz 1585, NH-Frequenz 3161).

I $R\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NH_2}$ $\qquad$ $RC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \overset{(-)}{O} \rightarrow H - \overset{(+)}{HN} \diagdown}{\diagdown\!\!\diagdown \underset{(+)}{NH} - H \leftarrow \underset{(-)}{O} \diagup}CR.$ II

[1]) Vgl. Mitteilung 122: L. KAHOVEC und H. WASZMUTH, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 70. [2]) A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339. [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 355. [4]) Über verschiedene Lösungen von Acetamid, Mono- und Di-äthylacetamid berichten auch CH. SANNIE und V. POREMSKI, Bull. Soc. chim. France (5) **6** (1939) 1629. Auf ihre Schlußweise, die wenig überzeugend wirkt und zu erstaunlich detaillierten Aussagen führt, sei nicht näher eingegangen.

Kohlrausch und Seka haben gezeigt, daß bereits die Monoalkylierung des Stickstoffes im Acetamid hinreicht, um die tiefere der beiden als Doppelbindungsfrequenzen aufgefaßten Linien 1585 und 1675 sowie die tiefere *NH*-Frequenz 3161 zum Verschwinden zu bringen.

Wir haben nun einerseits Molekülverbindungen des Acetamids mit verschiedenen Salzen, und zwar: $NaBr + 2$ Ac., $NaJ + 2$ Ac., $MgCl_2 + 4$ Ac., $KJ + 6$ Ac., $MgBr_2 + 6$ Ac., $CaCl_2 + 6$ Ac. spektroskopiert, um eventuell etwas über Veränderungen im Assoziationszustand des „Kristallacetamids" zu erfahren, andererseits die Verbindungen $CH_3 \cdot CONH_2 \cdot HCl$, $(CH_3CONH_2)_2HCl$, $(CH_3CONH)Na$, $(CH_3CONH)_2Hg$, in welchen das Acetamid als Kation bzw. zum Teil als Anion fungiert. Schließlich wurde noch $(HCONH)_2Pb$ aufgenommen.

I. Experimenteller Teil.

A. Reinigung der Ausgangsstoffe.

Acetamid (Merck) wurde zweimal im Hochvakuum sublimiert (0·005 mm *Hg*, 100° bis 110° Luftbadtemperatur). Fp.: 82°; Lit. Fp.: 79° bis 82°.

Die zur Darstellung der Additionsverbindungen benötigten, käuflichen Salze wurden zweimal aus Wasser mit Aktivkohle bzw. Silicagel (bei *NaJ* und *KJ*) umkristallisiert, die kristallwasserhaltigen durch 8stündiges Erhitzen bei 12 mm und 90° Ölbadtemperatur vom Wasser befreit, alle übrigen im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet.

B. Darstellung der Verbindungen.

1. Acetamidhydrochlorid.

a) $CH_3CO \cdot NH_2 \cdot HCl$. Nach Pinner und Klein[1]) wurde zweifach destilliertes Acetonitril in der äquimolaren Menge H_2O aufgelöst und in die Lösung unter Kühlung gereinigtes *HCl*-Gas bis zum Erstarren eingeleitet. Fp.: Sintert ab 125°, schmilzt bei 135° unter Gasentwicklung in Übereinstimmung mit der Literatur. Nach 1tägigem Stehen über *NaOH* ergab die Titration mit Natronlauge 37·4% *HCl* (berechnet 38·2%).

Es sei bemerkt, daß das durch Sättigen von geschmolzenem Acetamid mit *HCl* ebenfalls erhältliche Hydrochlorid (Pinner und Klein, loc. cit.) keine brauchbaren Aufnahmen liefert. Eine Reinigung

[1]) A. Pinner und Fr. Klein, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 1896.

ist wegen der leichten Abgabe von HCl an das Lösungsmittel unmöglich.

b) $(CH_3CONH_2)_2HCl$. Diese Verbindung wurde entsprechend den Angaben von A. Strecker[1]) durch Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholisch-ätherische, gekühlte Lösung von Acetamid dargestellt; aus abs. Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp.: 131° (Sintern ab 123°); Lit. Fp.: unbekannt. Die Titration ergab 23·9% HCl (berechnet 23·6%).

2. Quecksilberacetamid $Hg(CH_3CONH)_2$. In teilweiser Abänderung der Vorschrift von Schöller und Schrauth[2]) durch Auflösen von feingepulvertem, rotem Quecksilberoxyd in geschmolzenem Acetamid bei 180° bis 200° gewonnen. Nach dem Erkalten der (gelben) Schmelze wurde aus Methanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp.: 195°; Lit. Fp.: 195°.

3. Natriumacetamid $Na(CH_3CONH)$. Darstellung nach C. Blacher[3]) durch Hinzufügen einer gesättigten, abs. alkoholischen Acetamidlösung zu einer 5%igen Na-Äthylatlösung und Abdestillieren des Alkohols bis zum Auskristallisieren der Verbindung. Nach dem Absaugen mit abs. Alkohol und Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Wäscht man nur mit Alkohol, so tritt leicht Gelbfärbung der Substanz ein.) Fp.: ~315°. Lit. Fp.: 300° bis 350°.

4. Bleiformamid $Pb(HCONH)_2$. Bleinitrat wurde in gereinigtem Formamid bei etwa 70° gelöst[4]); nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde abgekühlt, der sich ausscheidende Niederschlag abgesaugt und aus 50%igem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp.: Zersetzung ab ~220°; Lit. Fp.: Zersetzung ober 200°.

5. $NaBr + 2CH_3CONH_2$. Nach Titherley[5]) wurden die äquimolaren Mengen der Komponenten mit der fünffachen Menge abs. Alkohols 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, die Lösung nach Behandlung mit trockener Aktivkohle heiß filtriert und im Vakuum bis zur Kristallisation eingeengt. Nach dem Absaugen wurden die Substanz ohne Umkristallisieren im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. Fp.:144°; Lit. Fp.: 144° bis 145°.

6. $NaJ + 2CH_3CONH_2$. Die Verbindung wurde analog der vorhergehenden dargestellt (Titherley, loc. cit.); es wurde nur weniger

[1]) A. Strecker, Liebigs Ann. Chem. **103** (1857) 322. [2]) W. Schöller und W. Schrauth, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 784. [3]) C. Blacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 433. [4]) Vgl. H. Röhler, Z. Elektrochem. **16** (1910) 429. [5]) A. W. Titherley, J. chem. Soc. London **79** (1901) 413.

Alkohol und statt Aktivkohle Silicagel angewandt. Fp.: ~110°; Lit. Fp.: 110°.

Da die Verbindung sehr hygroskopisch ist, wurden alle Operationen unter möglichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit durchgeführt; dasselbe gilt für die anderen (stark) feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen.

7. $KJ + 6CH_3CONH_2$. In geschmolzenes Acetamid wurde nach der Vorschrift von Walker und Johnson[1]) feingepulvertes KJ bis zur Sättigung eingetragen. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze aus abs. Methanol mit Silicagel umkristallisiert. Fp.: 55°; Lit. Fp.: 54°.

8. $MgBr_2 + 6CH_3CONH_2$. B. Menschutkin[2]) hat diese Verbindung durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnen. Wir haben sie — unter Umgehung der Darstellung von wasserfreiem $MgBr_2$ — durch Eintragen von Magnesiumbromid-Monoätherat ($MgBr_2 + C_2H_5OC_2H_5$) in die entsprechende Menge geschmolzenen Acetamids dargestellt. Dabei entweicht der Äther unter lebhaftem Aufbrausen. Die alkoholische Lösung der Verbindung wurde mit Aktivkohle erhitzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Aus der syrupdicken Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen Kristalle aus, die abgesaugt und im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet wurden. Fp.: ~170°; Lit. Fp.: 169°.

Das $MgBr_2$-Monoätherat wurde aus dem Di-ätherat durch 3stündiges Erhitzen im Vakuum (12 mm, 70° Badtemperatur) erhalten; das $MgBr_2$-Diätherat wurde aus Magnesium und Äthylenbromid in ätherischer Lösung hergestellt.

9. $MgCl_2 + 4CH_3CONH_2$. Die Verbindung wurde auf folgendem Wege erhalten: Die abs. alkoholische Lösung von $(CH_3CONH_2)_2HCl$ wurde am Rückflußkühler mit Magnesium versetzt. Unter Wasserstoffentwicklung und Erhitzung der Lösung wird das Metall rasch aufgelöst. Nach dem Erwärmen mit Aktivkohle wurde filtriert und das Filtrat eingeengt. Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Fp.: 153°. Hygroskopisch. 0·2526 g Subst. gaben 0·2068 g $AgCl$, entsprechend 20·26% Cl; die oben angegebene Formel verlangt 21·43% Cl.

Bei einem entsprechenden Versuch mit Zink konnte aus der Lösung keine kristallisierte Verbindung isoliert werden. Trotzdem ist

[1]) J. W. Walker und F. M. G. Johnson, J. chem. Soc. London 87 (1905) 1596.
[2]) B. Menschutkin, Chem. Zbl. 1906 II 1719.

es möglich, daß sich noch andere Additionsverbindungen des Acetamids mit Chloriden auf diese Weise herstellen lassen.

10. $CaCl_2 + 6CH_3CONH_2$. Nach den Angaben von MENSCHUTKIN [1]) durch Zusammenschmelzen der Komponenten dargestellt. Die Lösung in abs. Methanol wurde mit Aktivkohle erhitzt, filtriert und eingeengt. Nach längerem Stehen schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Fp.: 62°; Lit. Fp.: 64°.

Die ebenfalls hergestellte Verbindung $CaCl_2 + 3CH_3CONH_2$ gab — auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit Aktivkohle — völlig unbrauchbare Aufnahmen.

C. Die RAMAN-Spektren.

Im folgenden sind für die einzelnen Verbindungen in der Reihenfolge des vorigen Abschnittes die mit Hilfe der beiden hier in Verwendung stehenden Festkörperapparaturen (F_1 = Aufstrahlungsmethode, *Hge*-Erregung; F_2 = Durchstrahlungsmethode, *Hgk*-Erregung) gewonnenen RAMAN-Spektren nebst Aufnahmedaten angegeben.

1. a) $CH_3CONH_2 \cdot HCl$. Pl. F_1 531 a, $t = 56$; Pl. F_1 532, $t = 90$; Pl. F_2 258, $t = 38$; Pl. F_2 259, $t = 62$; *Ugd.* m.; *Sp.* s. bis m.; $n = 20$.

$\Delta\nu = 569$ (1/2) (*e*), 895 (1) (*k*), 1011 (3) (*e*), 1030 (0d) (*e*), 1121 (1d) (*e*), 1285 (1) (*k, e*), 1372 (1/2) (*e*), 1431 (1/2) (*e*), 1478 (1/2) (*e*), 1599 (1/2) (*e*), 1715 (1) (*e*), 2913 (5d) (*k, i, e*), 2953 (3) (*k, e*), 3012 (3) (*k*), 3051 (1) (*k*), 3112 (2sb) (*k*).

b) $(CH_3CONH_2)_2HCl$. Pl. F_1 517, $t = 96$; Pl. F_2 245, $t = 34$; *Ugd.* s.; *Sp.* m. bis st.; $n = 29$.

$\Delta\nu = 715$ (1) (*e*), 800 (1) (*e*), 891 (6) (*k, i, f, e*), 943 (1) (*e*), 1029 (3) (*k, e*), 1151 (5) (*k, e*), 1371 (2) (*k, e*), 1414 (5) (*k, e*), 1475 (5) (*k, e*), 2723 (1) (*k*), 2826 (2b) (*k*), 2928 (12) (*k, e*), 2977 (6) (*k, e*), 3009 (6) (*k, e*), 3127 (7sb) (*k, e*), 3213 (6b) (*k*), 3296 (5d) (*k*).

2. $Hg(CH_3CONH)_2$. Pl. F_1 509, $t = 54$; Pl. F_2 237, $t = 31$; *Ugd.* m.; *Sp.* m. bis st.; $n = 23$.

$\Delta\nu = 534$ (5) (*k, e*), 595 (1b) (*e*), 715 (2) (*k, e*), 900 (0) (*i*), 945 (8) (*k, i, f, e*), 1246 (5d) (*k, e*), 1459 (1sb) (*k, e*), 1541 (3d) *k, e*), 2849 (1) (*k*), 2923 (12) (*k, i, e*), 2968 (2) (*k*), 3267 (2b) (*k*), 3340 (4d) (*k*).

---

[1]) B. MENSCHUTKIN, Chem. Zbl. 1909 I 909.

3. *Na(CH$_3$CONH)*. Pl. F_1 515 b, $t = 47^1/_2$; Pl. F_2 247, $t = 30$; *Ugd*. m. bis st.; *Sp*. s.; $n = 11$.

$\Delta\nu = 589$ (0) (*e*), 707 (0) (*e*), 905 (0) (*e*), 1103 (00?) (*e*), 1182 (2) (*e*), 1400 (00) (*k, e*), 1447 ($^1/_2$) (*k*), 2856 (0) (*k*), 2925 (3d) (*k*), 2987 (0) (*k*).

4. *Pb(HCONH)$_2$*. Pl. F_1 516, $t = 50$; Pl. F_2 243, $t = 24$; *Ugd* m.; *Sp* st.; $n = 18$.

$\Delta\nu = 758$ (1) (*k, e*), 1075 (0) (*k, e*), 1341 (10) (*k, g, f, e*), 1375 (1) (*k, e*), 1532 (5) (*k, e*), 2761 (0b) (*k*), 2838 (3) (*k, e*), 2871 (1) (*k*), 2950 (2) (*k, e*).

5. *NaBr* + 2 Acetamid. Pl. F_1 500, $t = 48$; Pl. F_2 228, $t = 48$; *Ugd* s.; *Sp* s. bzw. st.; $n = 23$.

$\Delta\nu = 593$ (00) (*e*), 875 (3) (*k, f, e*), 1131 (2) (*k, e*), 1352 (1) (*k, e*), 1392 (1) (*k, e*), 1463 (0) (*k*), 1621 (0) (*k, e*), 1690 (0) (*e*), 2927 (9) (*k, i, e*), 2980 (3) (*k*), 3187 (4) (*k*), 3241 (3) (*k*), 3291 (2d) (*k*), 3367 (7) (*k, i*).

6. *NaJ* + 2 Acetamid. Pl. F_1 515, $t = 50$; Pl. F_2 229, $t = 59$; *Ugd* s.; *Sp* s. bis m.; $n = 21$.

$\Delta\nu = 711$ ($^1/_2$b??) (*e*), 870 (6) (*k, f, e*), 938 (2b?) (*e*), 1136 (3d) (*k, e*), 1348 (2) (*e*), 1381 (2) (*e*), 1448 (0) (*e*), 1596 (1d) (*e*), 1681 (3) (*e*), 2847 (1d) (*e*), 2922 (2b) (*k, e*), 2987 (1b) (*k, e*), 3194 (00b) (*k*), 3296 (00b) (*k*), 3376 (00) (*k*), 3416 (00) (*k*).

7. *KJ* + 6 Acetamid. Pl. F_1 505, $t = 55$; Pl. F_2 232, $t = 48$; *Ugd* s.; *Sp* m. bis st.; $n = 18$.

$\Delta\nu = 881$ (8) (*k, f, e*), 943 (1?) (*e*), 1152 (5) (*k, f, e*), 1354 (2) *k, e*), 1405 (2) (*k, e*), 1582 (0) (*k, e*), 2930 (8) (*k, e*), 3155 (2sb) (*k, e*), 3326 (1sb) (*k*).

8. *MgBr$_2$* + 6 Acetamid. Pl. F_1 506, $t = 60$; Pl. F_2 233, $t = 57$; *Ugd* st. bis sst.; *Sp* m. bis st.; $n = 21$.

$\Delta\nu = 583$ (2) (*e*), 813 ($^1/_2$??) (*e*), 885 (7) (*k, e*), 1137 (4) (*k, e*), 1355 (3) (*k, e*), 1403 (5) (*k, e*), 1582 (0) (*k, e*), 1638 (0) (*e*), 2706 (0) (*k*), 2832 (0) (*k*), 2926 (10) (*k, e*), 2986 (6d) (*k, e*), 3186 (6b) (*k*), 3330 (8b) (*k*).

9. *MgCl$_2$* + 4 Acetamid. Pl. F_1 518 a, $t = 48$; Pl. F_2 250, $t = 50$; *Ugd* s. bis m.; *Sp* s. bis m.; $n = 18$.

$\Delta\nu = 690$ (0?) (*e*), 892 (2) (*k, e*), 941 ($^1/_2$) (*e*), 1140 (1bd) (*k*), 1354 (0) (*k, e*), 1401 (1) (*k, e*), 1433 (0) (*k, e*), 1576 (0d?) (*k*), 2783 (00d) (*k*), 2922 (6) (*k, e*), 2982 (2d) (*k*), 3208 (2bd) (*k*), 3320 (2bd) (*k*).

10. *CaCl$_2$* + 6 Acetamid. Pl. F_1 513, $t = 47^1/_2$; Pl. F_2 238, $t = 19$; *Ugd* s. bis m.; *Sp* m.; $n = 17$.

$\Delta\nu$ = 878 (5) (*k*, *f*, *e*), 943 (00?) (*k*), 1125 (2b) (*k*, *e*), 1345 (00?) (*k*), 1398 (2) (*k*, *e*), 1605 (00?) (*k*), 2846 (1) (*k*), 2926 (4) (*k*, *e*), 2986 (2) (*k*), 3177 (1b) (*k*), 3298 (1/2) (*k*), 3360 (1/2) (*k*).

Abb. 1. Nr. 1 und 2: Ameisensäure und Formamid (fl.); Nr. 3 und 4: Formiat und Formamid-Anion (kr.); Nr. 5 und 6: Acetamidhydrochlorid; Nr. 7: *Na*-Acetamid; Nr. 8: *Hg*-Acetamid; Nr. 9 bis 16: Acetamid (geschm. und krist.) und „Kristallacetamid“.

II. Diskussion der Ergebnisse.

a) Bleiformamid. Es ist zunächst nicht sicher, ob hier das Blei kovalent gebunden ist oder ob es sich um ein Salz handelt. Nimmt man letzteres an, so kämen folgende Grenzformeln, die sich bezüglich des Anions nur durch Elektronenverschiebung unterscheiden, in Frage:

$$HC\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{(-)}{O}\cdots\overset{(++)}{Pb}\cdots\overset{(-)}{O}}{NH\qquad\quad HN}CH \longleftrightarrow HC\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{(-)}{O}\quad\overset{(++)}{Pb}\quad O}{NH\qquad\quad \overset{(-)}{HN}}CH \longleftarrow$$

III IV

$$\longrightarrow HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O\quad\overset{(++)}{Pb}\quad\overset{(-)}{O}}{\overset{(-)}{NH}\qquad\quad HN}CH \longleftrightarrow HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O\qquad\qquad\qquad O}{\overset{(-)}{NH}\cdots\overset{(++)}{Pb}\cdots\overset{(-)}{HN}}CH.$$

V VI

Resonanz zwischen diesen vier Grenzstrukturen würde zur Formulierung VII führen,

$$\text{VII}\quad \left[HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NH}\right]^{-}\cdots\overset{(++)}{Pb}\cdots\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{HN}CH\right]^{-},$$

die in vollkommener Analogie zum Bleiformiat VIII steht:

$$\text{VIII}\quad \left[HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\right]^{-}\cdots\overset{(++)}{Pb}\cdots\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}CH\right]^{-}.$$

Vergleicht man die Spektren von $Pb(HCOO)_2$ und $Pb(HCONH)_2$ miteinander (Abb. 1, Nr. 3 und 4), so kann man einerseits aus der ausgesprochenen Ähnlichkeit derselben, andererseits aus dem Umstand, daß sich die Spektren der Ameisensäure und ihres Ions (Nr. 1 und 3) ebenso unterscheiden, wie das Spektrum des Formamids (Nr. 2) vom Spektrum Nr. 4, die folgenden Schlüsse ziehen: 1. Es handelt sich beim Spektrum Nr. 4 um das des $HCONH$-Ions. 2. Da hierbei die kräftigen γ- und ν-Frequenzen der NH-Gruppe verschwinden, so kann keinesfalls die Grenzstruktur III, IV oder V, in der ungestörte NH-Gruppen vorhanden sind, realisiert sein. 3. Da die Grenzstruktur VI eine $C:O$-Frequenz um 1680 erwarten läßt, diese aber nicht beobachtet wird, entspricht auch diese Struktur nicht den Verhältnissen. 4. Somit ist die Mischform VII als die dem spektralen Befund am besten entsprechende zu bezeichnen. Dem in den Doppelbindungen mehr oder weniger ausgeglichenen Dreimassensystem $(HC)\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{(NH)}$, bei dem sowohl O als NH Ladung tragen, sind die mit ω bezeichneten Linien zuzuordnen.

b) A c e t a m i d h y d r o c h l o r i d. Das Spektrum des $CH_3 \cdot CONH_2HCl$ zeigt gegenüber dem freien Acetamid neben anderen

Veränderungen vor allem stark erniedrigte NH-Valenzfrequenzen, wie sie für den vierbindigen Stickstoff des Ammoniumions charakteristisch sind. Mit Rücksicht auf das Auftreten einer $C{:}O$-Frequenz wird man daher für dieses Hydrochlorid die Formel IX schreiben können.

$$\text{IX}\quad H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \overset{(+)}{NH_3}\end{matrix}\cdots\overset{(-)}{Cl}.$$

Die Tatsache, daß die $C{:}O$-Frequenz (1715) gegenüber dem freien Acetamid (1672) nicht unwesentlich erhöht ist, ließe sich mit der Aufhebung von Wasserstoffbrücken deuten, wenn man die Arbeitshypothese von Reitz und Wagner verläßt und die Linie um 1600 als NH-Deformationsfrequenz auffaßt.

Nicht leicht ist es, für das andere Hydrochlorid $(CH_3CONH_2)_2HCl$ eine Formulierung zu finden, die mit den bisherigen Auffassungen und mit dem Spektrum im Einklang steht. Formal könnte man diese Verbindung etwa der Struktur X zuordnen:

$$\text{X}\quad \overset{(-)}{Cl}\cdots\overset{(+)}{H_2N}{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}\overset{(-)}{O}\rightarrow H-\overset{(+)}{HN}{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}OH$$

Dann würde man zwar das Fehlen der $C{:}O$-Frequenz um 1670 und der NH-Frequenz um 3350, nicht aber das Fehlen der nach Reitz und Wagner zur $C{=}\overset{(+)}{N}$-Bindung gehörigen Frequenz um 1600 erklären können.

c) Natriumacetamid. Spektrum Nr. 7 ist leider aufnahmetechnisch nicht einwandfrei; immerhin ist das Frequenzgebiet 2800 bis 3400 gut genug erfaßt, um feststellen zu können, daß NH-Valenzfrequenzen nicht oder nur ausnehmend schwach vorhanden sind. In der gleichen Art wie beim Ion des Formamids kann man daher folgern, daß von den elektromeren Strukturen XI und XII

$$\text{XI}\quad H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow \overset{(-)}{O}\cdots\overset{(+)}{Na} \\ \searrow NH\end{matrix}\quad\longleftrightarrow\quad H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \overset{(-)}{NH}\cdots\overset{(+)}{Na},\end{matrix}\quad\text{XII}$$

die Struktur XI, obwohl man mit Alkylhalogeniden O-Alkyl- und nicht N-Alkyläther erhält, sicherlich nicht realisiert ist, denn sie müßte eine normale, bei 3350 gelegene NH-Frequenz liefern. Wahrscheinlich liegt das Anion auch nicht in der Grenzstruktur XII vor,

da in der, allerdings unterexponierten Gegend der Doppelbindungsfrequenzen um 1700 keine Linie gefunden wurde. Vermutlich handelt es sich wieder um eine zwischen XI und XII gelegene Zwischenform mit ausgeglichenem Doppelbindungssystem.

d) Quecksilberacetamid. Das Quecksilber ist hier kovalent gebunden, denn die Lösungen der Verbindung zeigen nicht die charakteristischen Reaktionen des *Hg*(II)-Ions[1]). Es ist noch fraglich, ob hier *O—Hg—O*- oder *N—Hg—N*- oder *O—Hg—N*-Bindungen vorliegen[2]). Bei *N—Hg—N*-Bindung hätte man entsprechend dem Strukturbild XIII erstens zwei *C*:*O*-Bindungen, deren Frequenzen aber in den (guten) Aufnahmen nicht gefunden wurden, und zweitens zwei schwach gekoppelte *NH*-Bindungen, die ein und dieselbe

$$H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NH-Hg-HN\end{matrix}\begin{matrix}O\searrow \\ \nearrow\end{matrix}C\cdot CH_3;\quad H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow O-Hg-O\searrow \\ \searrow NH\quad HN\nearrow\end{matrix}C\cdot CH_3;$$

XIII XIV

$$H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow O\searrow \\ \searrow NH\end{matrix}Hg\begin{matrix}O\searrow \\ \searrow HN\nearrow\end{matrix}C\cdot CH_3.$$

XVa, b

NH-Frequenz um 3300 liefern sollten, während zwei beobachtet wurden. Bei *O—Hg—O*-Bindung kann man nach dem Formelbild XIV zwar das Fehlen der *C*:*O*-Frequenz, nicht aber die Verdopplung der *NH*-Frequenzen verstehen [$\omega(C:N) = 1540$?]. Bei *O—Hg—N*-Bindung (XV) endlich wäre das Auftreten zweier verschiedener *NH*-Frequenzen, nicht aber das Fehlen der *C*:*O*-Frequenz erklärlich. In bezug auf das beobachtete Fehlen von Doppelbindungslinien ließe sich das Spektrum Nr. 8 am ehesten deuten, wenn man die Formen XIII, XIV, XVa, b als mesomere Grenzformen auffaßt und die höchstsymmetrische Zwischenform XVI annimmt:

$$\text{XVI}\quad H_3C\cdot C\begin{matrix}\nearrow O\searrow \\ \searrow NH\nearrow\end{matrix}Hg\begin{matrix}\nearrow HN\searrow \\ \searrow O\nearrow\end{matrix}C\cdot CH_3.$$

Das Gebilde XVI ist zentrisch symmetrisch und läßt es dadurch (Linienverbot!) begreiflich erscheinen, daß ein so kompliziertes

[1]) Vgl. H. Ley und H. Kissel, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 1358.
[2]) Ley und Kissel bzw. H. Ley und K. Schäfer, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 1309, nehmen *N—Hg—N*-Bindung an.

System nicht wesentlich mehr Linien aufweist, als Acetamid selbst. Nicht erklärt ist allerdings das verdoppelte Auftreten der *NH*-Frequenz.

e) Kristallacetamid. Ähnlich wie im Falle des Wassers bzw. Formamids ergeben sich beim Übergang vom geschmolzenen zum kristallisierten Acetamid wegen der Änderung des Assoziationszustandes spektrale Veränderungen, die sich hier allerdings nicht auf das beim Assoziationsvorgang (*H*-Brücken) beteiligte Doppelbindungssystem und die *NH*-Frequenzen beschränken, sondern fast das ganze Spektrum erfassen (vgl. Reitz und Wagner, loc. cit.). Es war zu erwarten, daß sich auch das Spektrum des mit Salzen zusammenkristallsierten Acetamids vom Spektrum des geschmolzenen bzw. festen Acetamids unterscheiden werde, wie das auch beim Kristallwasser und Kristallformamid der Fall ist. In der Abb. 1 sind die Spektren einiger solcher Molekülverbindungen den Spektren des flüssigen und kristallisierten Acetamids gegenübergestellt. Man erkennt wesentliche Unterschiede insbesondere im Gebiet der Doppelbindungs- und *NH*-Valenzfrequenzen. Es scheint auch — ähnlich wie beim Kristallwasser (für Kristallformamid liegt noch zu wenig Material vor) — nicht gleichgültig zu sein, ob zwei oder mehr Acetamidmoleküle Gelegenheit zur Assoziation haben: Die Doppelbindungsfrequenz um 1680 ist im Spektrum Nr. 12 fraglos merklich kräftiger als in Nr. 10; bezüglich Nr. 11 läßt sich, weil hier dieser Spektralteil unterexponiert ist, nichts sagen. In den Spektren Nr. 13 bis 16, die zu Aufnahmen von durchaus mit Nr. 12 vergleichbarer Qualität gehören, fehlt die Linie um 1680 entweder völlig oder sie ist wieder viel schwächer als in Nr. 12. Im Gebiet der *NH*-Valenzfrequenzen unterscheiden sich die beiden Gruppen ebenfalls: Die Verbindungen mit 2 Acetamidmolekülen zeigen vier *NH*-Frequenzen (gegenüber 3 des kristallisierten Acetamids), die übrigen nur zwei (bzw. 3 in Nr. 15).

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken.

Graz, 227. Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Techn. Hochschule.

Zur Frage der Struktur der Kohlenoxysulfidmolekel.

Eine Bemerkung zu der Untersuchung von J. WAGNER[1]).

Von

A. Eucken und **K. Schäfer.**

(Eingegangen am 6. 10. 41.)

Im Anschluß an eine Messung des RAMAN-Spektrums des *OCS* war von WAGNER (loc. cit.) ein gewinkeltes Molekülmodell für die *OCS*-Molekel vorgeschlagen worden. Es wird gezeigt, daß Bestimmungen der Molwärme durch Ultraschallmessungen eindeutig für eine gestreckte Molekel sprechen, wie sie auch unsere valenzchemischen Erkenntnisse erwarten lassen.

Die Molekel *OCS* wurde bisher nach den üblichen Vorstellungen der Valenztheorie insbesondere nach der Regel von ZACHARIASEN ebenso wie die CO_2-Molekel als gestreckt angesehen. Die Ultrarotaufnahmen, die bislang vom *OCS* vorliegen[2]) und zur Prüfung der Molekelstruktur herangezogen werden konnten, waren mit den Erwartungen für eine gestreckte Molekel durchaus im Einklang. Die kürzlich von WAGNER[1]) ermittelten RAMAN-Linien sind jedoch nicht mit den Voraussagen für eine gestreckte Molekel in Übereinstimmung, insbesondere findet er für die bei $\omega_2 = 250\ \mathrm{cm}^{-1}$ gelegene Knickschwingung im RAMAN-Spektrum nicht den für eine gestreckte Molekel zu fordernden Depolarisationsfaktor $6/7 = 0{\cdot}86$, sondern den wesentlich kleineren Wert 0·63, wie er bei gewinkelten unsymmetrischen Molekeln angetroffen wird. WAGNER ermittelt dann aus einem bei $\omega_1^* = 854\ \mathrm{cm}^{-1}$ gelegenen Trabanten der symmetrischen Valenzschwingung ($\omega_1 = 863\ \mathrm{cm}^{-1}$), den er dem OCS^{34} zuschreibt, einen Winkel von 152° zwischen der *CO*- und *CS*-Richtung.

Zum Schlusse seiner Arbeit stellt er das so ermittelte gewinkelte Molekülmodell zur Diskussion, obwohl er rein gefühlsmäßig ein gewisses Bedenken gegen einen derartigen Valenzwinkel nicht abstreitet, welches eben darauf beruht, daß ein nicht gestreckter Valenzwinkel am *C*-Atom, der sich von 110° so wesentlich wie in diesem Falle unterscheidet, mit sämtlichen quantenmechanischen Vorstellungen der chemischen Valenz im Widerspruch steht. WAGNER glaubt, daß die

---

1) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 309. 2) C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE, Proc. Roy. Soc. London **135** (1932) 375 sowie P. F. BARTUNEK und E. F. BARKER, Physic. Rev. **48** (1935) 516.

Beobachtungen im Ultrarotspektrum auch mit einer schwach gewinkelten Molekel in Einklang zu bringen sind, wenn man einige der gefundenen U.R.-Banden anders deutet, als dies bislang geschehen ist.

Die einfachste Methode, die Frage nach der Struktur der *OCS*-Molekel zu entscheiden, ist die Messung der Molwärme unter Bedingungen, bei denen die Normalschwingungen noch keinen merklichen Beitrag zur Wärmekapazität liefern. Gilt dann $C_v < 6/2 R$, so ist die Molekel gestreckt. Normale Messungen der Molwärme bei tiefen Temperaturen am *OCS* liegen nun zur Zeit nicht vor, dagegen gibt es eine Schalldispersionsuntersuchung mit Ultraschallfrequenzen von 200 kHz im *OCS* bei 109° C von EUCKEN und AYBAR[1]), aus der man die Molwärme in Gebieten, in denen die Normalschwingungen noch nicht angeregt sind, direkt entnehmen kann. Der kleinste C_v-Wert, den EUCKEN und AYBAR bei kleinem Druck fanden, betrug nur 5·60 cal[2]), so daß damit der Grenzwert von C_v zu $5/2 R$ bestimmt ist[3]), die *OCS*-Molekel muß demnach gestreckt sein.

Wie der so niedrige von WAGNER gefundene Depolarisationsfaktor der Knickschwingung zu erklären ist, kann von hier nicht entschieden werden. Möglicherweise kann es sich um den Einfluß eines photochemischen Zersetzungsproduktes handeln. Es liegt uns hier auch weniger an der Deutung dieser Erscheinung, die doch vom dritten Ort aus schwerlich möglich sein kann, als vielmehr an einer Klärung der Struktur der *OCS*-Molekel und damit an einer Sicherstellung der quantenmechanischen Valenzvorstellungen.

Es müßten doch, um derart grundlegende Vorstellungen der Strukturlehre zu durchbrechen, auch wesentlich schwerwiegendere Argumente angeführt werden, als sie durch den Depolarisationsfaktor einer RAMAN-Linie dargestellt werden.

---

[1]) A. EUCKEN und S. AYBAR, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 195. [2]) L. c., S. 203, Abb. 3. In dieser Abbildung ist nur die Schwingungswärme $C_{s,v} = 0·63$ cal eingetragen, die aus der beobachteten Molwärme $C_{v,v}$ durch Subtraktion von $5/2 R$ erhalten worden war. [3]) Der Einwand, daß durch eine nur partielle Anregung der Rotationswärme der niedrige $C_{v,v}$-Wert zustande käme, ist nicht stichhaltig, da bei Ultraschallmessungen, selbst nicht einmal beim H_2, der sicherlich das günstigste Beispiel darstellt, eine verzögerte Einstellung der Rotationswärme beobachtet wurde (A. EUCKEN und H. JAACKS, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 85).

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.
Oktober 1941.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

**Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.**